

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

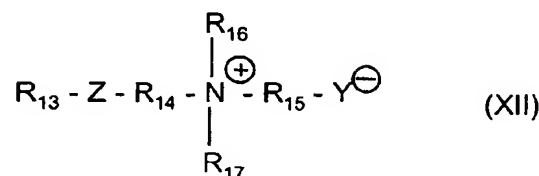
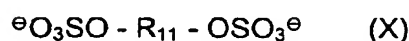
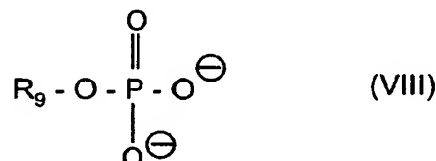
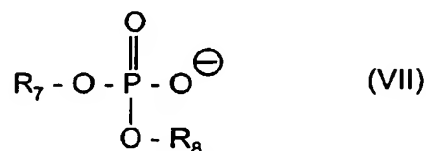
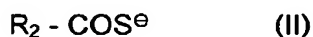
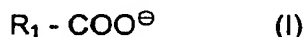
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/019138 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G03G 9/097, C09D 5/03, D01F 1/10, B03C 7/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007424
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2003 (09.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 35 570.3 3. August 2002 (03.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MICHEL, Eduard [DE/DE]; Merziger Weg 1, 60529 Frankfurt am Main (DE). BAUR, Rüdiger [DE/DE]; Gartenstrasse 26, 65817 Eppstein/Ts. (DE). MACHOLDT, Hans-Tobias [DE/DE]; Waldstrasse 20, 64297 Darmstadt-Eberstadt (DE).
- (74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF SALTS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SALZEN SCHICHTARTIGER DOPPELHYDROXIDE



(57) Abstract: The invention relates to the use of layered double hydroxide salts as charge control agents in electrophotographic toners and developers, in coating powders, electret materials and in electrostatic separation processes of chargeable materials, characterized in that the double hydroxide salt contains monovalent and/or bivalent metal cations, in addition to organic anions A of formulae (I) (XXX) wherein $R_1 - \text{COO}^\ominus$ (I) $R_2 - \text{COS}^\ominus$ (II) $R_3 - \text{CS}_2^\ominus$ (III) $R_6 - \text{SO}_2^\ominus$ (VI) $^\ominus\text{OOC} - R_{10} - \text{COO}^\ominus$ (IX) $^\ominus\text{O}_3\text{SO} - R_{11} - \text{OSO}_3^\ominus$ (X) $^\ominus\text{O}_3\text{S} - R_{12} - \text{SO}_3^\ominus$ (XI)

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von schichtartigen Doppelhydroxid-Salzen als Ladungssteuermitte in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennvorgängen von aufladbaren Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass das Doppelhydroxid-Salz einwertige und/oder zweiwertige, sowie dreiwertige Metallkationen, sowie organische Anionen A der Formeln (I) bis (XXX) enthält $R_1 - \text{COO}^\ominus$ (I) $R_2 - \text{COS}^\ominus$ (II) $R_3 - \text{CS}_2^\ominus$ (III) $R_6 - \text{SO}_2^\ominus$ (VI) $^\ominus\text{OOC} - R_{10} - \text{COO}^\ominus$ (IX) $^\ominus\text{O}_3\text{SO} - R_{11} - \text{OSO}_3^\ominus$ (X) $^\ominus\text{O}_3\text{S} - R_{12} - \text{SO}_3^\ominus$ (XI)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR, US.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verwendung von Salzen schichtartiger Doppelhydroxide

- 5 Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Ladungssteuermittel im Sinne einer Komponente, die das elektrostatische Aufladungsverhalten in einer Matrix selektiv beeinflusst.

- Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter
10 ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dieses "latente Ladungsbild" wird durch Aufbringen eines elektrostatisch geladenen Toners entwickelt, der dann beispielsweise auf Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmiteleinwirkung fixiert wird. Typische Toner sind Ein- oder Zweikomponentenpulvertoner (auch Ein- oder
15 Zweikomponentenentwickler genannt), darüber hinaus sind noch Spezialtoner, wie z.B. Magnettoner, Flüssigtoner oder Polymerisationstoner im Einsatz. Unter Polymerisationstonern sind solche Toner zu verstehen, die z.B. durch Suspensionspolymerisation (Kondensation) oder Emulsionspolymerisation entstehen und zu verbesserten Teilcheneigenschaften des Toners führen.
20 Weiterhin sind auch solche Toner gemeint, die grundsätzlich in nicht-wässrigen Dispersionen erzeugt werden.

- Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung q/m (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist
25 das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe, die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierungszeitraum sowie die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit ein wichtiges Qualitätskriterium.

- Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern
30 und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig Ladungssteuermittel zugesetzt.

Da Tonerbindemittel oftmals eine starke Abhängigkeit der Aufladung von der Aktivierzeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der

5 Toneraufladung zu sorgen. Darüber hinaus ist für die Praxis wichtig, dass die Ladungssteuermittel eine ausreichende Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Ladungssteuermittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von Knetern oder Extrudern zwischen 100 und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität
10 von 200°C von großem Vorteil. Wichtig ist auch, dass die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist.

Für eine gute Dispergierbarkeit ist es von Vorteil, wenn das Ladungssteuermittel
15 keine wachsartigen Eigenschaften, keine Klebrigkeit und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von > 150°C, besser > 200°C, aufweist. Klebrigkeit führt häufig zu Problemen beim Zudosieren in die Tonerformulierung, und niedrige Schmelz- oder Erweichungspunkte können dazu führen, dass beim Eindispergieren keine
20 homogene Verteilung erreicht wird, da sich das Material tröpfchenförmig im Trägermaterial zusammenschließt.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, sowie Cycloolefincopolymere, einzeln oder in
25 Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, z.B. Farbmittel, wie Farbstoffe und Pigmente, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können, wie hochdisperse Kieselsäuren.

Ladungssteuermittel können auch zur Verbesserung der elektrostatischen
30 Aufladung von Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt

werden. Der Pulverlack oder das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack oder das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen, beim triboelektrischen oder

5 elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht. Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich.

Der Pulverlack oder das Pulver erhalten im Sprühgerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, entgegengesetzt ist.

10

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit den üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit

15 carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Darüber hinaus ist gefunden worden, dass Ladungssteuermittel das Aufladungs- sowie das Ladungsstabilitätsverhalten von Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, erheblich verbessern können (DE-A-43 21 289). Typische

20 Elektretmaterialien basieren auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere

25 Polyphenylensulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenterephthalaten sowie Mischungen daraus. Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, können beispielsweise zur (Feinst-)Staubfiltration eingesetzt werden. Die Elektretmaterialien können ihre Ladung durch Corona- oder Triboaufladung erhalten.

30

Weiterhin können Ladungssteuermittel in elektrostatischen Trennvorgängen, insbesondere in Trennvorgängen von Polymeren verwendet werden. Ohne Ladungssteuermittel laden sich "Low Density Polyethylen (LDPE)" und "High

Density Polyethylen" (HDPE) reibungselektrisch weitestgehend ähnlich auf. Nach Ladungssteuermittelzugabe laden sich LDPE stark positiv und HDPE stark negativ auf und lassen sich so gut trennen. Neben der äußerlichen Aufbringung der Ladungssteuermittel ist auch eine Einarbeitung derselben in das Polymer möglich, um beispielsweise ein Polymer innerhalb der triboelektrischen Spannungsreihe zu verschieben und eine entsprechende Trennwirkung zu erhalten. Ebenso lassen sich auf diese Weise andere Polymere wie z.B. Polypropylen (PP) und/oder Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyvinylchlorid (PVC) voneinander trennen.

Auch Salzminerale lassen sich trennen, wenn ihnen zuvor ein Mittel zugegeben wurde (Oberflächenkonditionierung), das die substratspezifische elektrostatische Aufladung verbessert (A. Singewald et al., Zeitschrift für Physikal. Chem., Bd. 124, S. 223 - 248 (1981)).

Weiterhin werden Ladungssteuermittel als „Electroconductivity Providing Agents“ (ECPA) (JP-05-163 449) in Tinten für Tintenstrahldrucker eingesetzt.

Außerdem sind die besagten Doppelhydroxide als Ladungssteuermittel in Farbfiltern für die additive oder subtraktive Farberzeugung, sowie in „Electronic Inks“ für „Electronic Newspapers“ geeignet.

Zusätzlich können Ladungssteuermittel zur Oberflächenmodifizierung von Free Flow Agents, wie hochdispersen Kieselsäuren in ihrer pyrogenen wie gefällten Form, oder Metalloxiden, wie Titandioxid, verwendet werden. Hierbei wird eine Optimierung der physikalischen Eigenschaften, wie reibungselektrischem Ladungsverhalten, bewirkt. Free Flow Agents werden nachträglich dem Toner zudosiert, um bessere Rieselfähigkeit zu erzeugen.

In der US-A-5,288,581 werden bestimmte Hydrotalcite als ladungssteuernde Additive eingesetzt.

In JP 10-090 941 wird die Verwendung eines hydrophobisierten Hydrotalcits als externes Additiv in Kombination mit einem positiven Ladungssteuermittel

beschrieben. Dabei dient das Additiv primär zur Verbesserung der Rieselfähigkeit des Toners.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wirksame und ökotoxikologisch verträgliche Ladungssteuermittel zu finden, die insbesondere eine hohe

- 5 Schnellaufladung und hohe Ladungsstabilität aufweisen. Weiterhin sollten sie in verschiedenen praxisnahen Tonerbindemitteln wie Polyestern, Polystyrolacrylaten oder Polystyrolbutadienen/Epoxidharzen sowie Cycloolefincopolymeren gut und unzersetzt dispergierbar sein. Weiterhin sollte ihre Wirkung weitgehend unabhängig von der Harz/Carrier-Kombination sein, um eine breite Anwendung zu
- 10 erschließen. Ebenso sollten sie in gängigen Pulverlack-Bindemitteln und Elektretmaterialien wie z.B. Polyester (PES), Epoxid, PES-Epoxyhybrid, Polyurethan, Acrylsystemen sowie Polypropylenen gut und unzersetzt dispergierbar sein.

- 15 Bezüglich ihrer elektrostatischen Effizienz sollten die Ladungssteuermittel bereits bei möglichst geringer Konzentration (1 % oder kleiner) wirksam sein und diese Effizienz in Verbindung mit Ruß oder anderen Farbmitteln nicht verlieren. Von Farbmitteln ist bekannt, dass sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können.

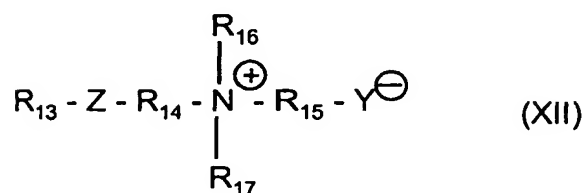
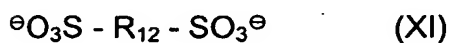
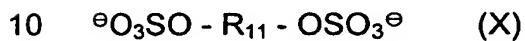
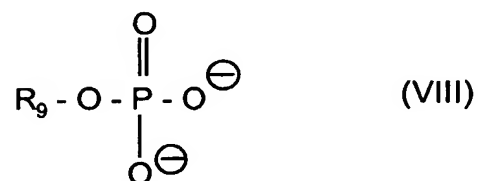
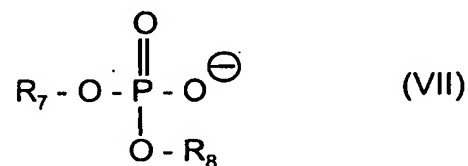
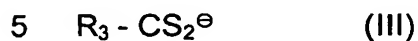
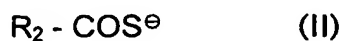
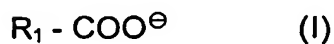
20

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass nachstehend beschriebene Salze schichtartiger Doppelhydroxide vorteilhafte Ladungssteuereigenschaften insbesondere für negative Aufladung und hohe Thermostabilitäten besitzen, wobei die Ladungssteuereigenschaft weder durch Kombination mit Ruß oder anderen

25 Farbmitteln verloren geht. Darüber hinaus sind die Verbindungen mit den üblichen Toner-, Pulverlack- und Elektretbindemitteln gut verträglich und lassen sich leicht dispergieren.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von schichtartigen
- 30 Doppelhydroxid-Salzen als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennvorgängen von aufladbaren Materialien, wie z.B. Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass das Doppelhydroxid-Salz einwertige

und/oder zweiwertige, sowie dreiwertige Metallkationen, sowie organische Anionen A der Formeln (I) bis (XXX) enthält



worin

- 15 R^1 bis R^9 gleich oder verschieden sind und CN, $(\text{CH}_2)_{1-8}\text{CN}$, Halogen, z.B. F, Cl oder Br, verzweigtes oder unverzweigtes oder cyclisches C_1 - C_{44} -Alkyl, ein- oder mehrfach ungesättigtes C_2 - C_{44} -Alkenyl, C_1 - C_{22} -Alkoxy- $(\text{C}_8$ - $\text{C}_{32})$ -alkylen, C_1 - C_{22} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{22} -Carboxyalkyl-alkenyl, C_1 - C_{22} -Halogenalkyl, C_2 - C_{22} -Halogenalkenyl, C_1 - C_{22} -Aminoalkyl, $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{12})$ -Trialkylammonium- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{22})$ -alkyl;
- 20 $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{22})$ -Alkylen- $(\text{C}=\text{O})\text{O}$ - $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{32})$ alkyl, $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{22})$ -Alkylen- $(\text{C}=\text{O})\text{O}$ -aryl, $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{22})$ -Alkylen- $(\text{C}=\text{O})\text{NH}$ - $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{32})$ -alkyl, $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{22})$ -Alkylen- $(\text{C}=\text{O})\text{NH}$ -aryl,

(C₁-C₂₂)-Alkylen-O(CO)-(C₁-C₃₂)alkyl, (C₁-C₂₂)Alkylen-O(CO)-aryl, (C₁-C₂₂)Alkylen-NH(C=O)-(C₁-C₃₂)alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-NHCO-aryl
wobei in die Säureester- oder Säureamidbindungen



5

eingeschoben sein kann,

(C₁-C₃₂)Alkylen-(C₆-C₁₄)Aryl, (C₆-C₃₂)Alkylen(C₄-C₁₄)-Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,

10 (C₁-C₂₂)Alkylen-[(C₁-C₁₂)Alkoxy]₀₋₁₀₀[(C₁-C₁₂)Alkoxy]₁₋₁₀₀-(C₆-C₁₄)Aryl oder -(C₄-C₁₄)Heteroaryl;

R¹⁰ eine chemische Bindung oder eine der Bedeutungen von R¹¹ oder R¹² hat:

R¹¹ und R¹² C₁-C₂₂-Alkylen, einfach oder mehrfach ungesättigtes C₂-C₂₂-Alkenylen, einfach oder mehrfach substituiertes C₁-C₂₂-Hydroxyalkylen, oder C₁-

15 C₂₂-Hydroxycarboxyalkylen,

o- oder m-(C₆-C₁₄)-Arylen oder (C₄-C₁₄)-Heteroarylen mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S, wobei die Ringe unabhängig voneinander aromatisch, ungesättigt oder gesättigt sein können und weitere Substituenten tragen können wie unten beschrieben,

20

-(CH₂)₁₋₂₂-X-(CH₂)₁₋₂₂-,

-(CH₂)₁₋₂₂-O-CO-X-CO-O-(CH₂)₁₋₂₂-,

-(CH₂)₁₋₂₂-CO-O-X-O-CO-(CH₂)₁₋₂₂-,

-(CH₂)₁₋₂₂-NH-CO-X-CO-NH-(CH₂)₁₋₂₂-,

25 -(CH₂)₁₋₂₂-CO-NR-X-NR-CO-(CH₂)₁₋₂₂-,

worin X die Bedeutung o-, p-, m-(C₆-C₁₄)-Arylen, (C₄-C₁₄)Heteroarylen, (C₁-C₂₂)Alkylen oder (C₂-C₂₂)-Alkenylen haben, und R Wasserstoff oder (C₁-C₁₂)-Alkyl bedeuten;

30

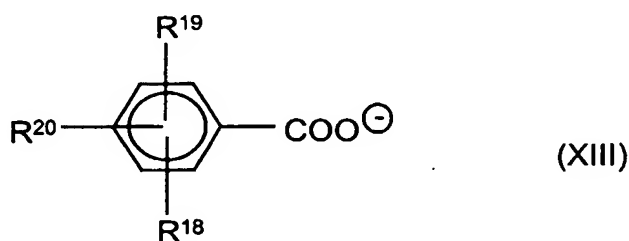
R^{13} für C_1 - C_{32} -Acyl, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_1 - C_{18} -Alkylen- C_6 - C_{10} -aryl, C_1 - C_{22} -Alkylen-heterocyclus, C_6 - C_{10} -Aryl oder $(C_4$ - $C_{14})$ -Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,

5 R^{14} und R^{15} für C_{1-18} -Alkylen, C_1 - C_{12} -Alkylen- C_6 - C_{10} -arylen, C_6 - C_{10} -Arylen, C_0 - C_{12} -Alkylen-heterocyclus;

R^{16} und R^{17} für Wasserstoff oder eine der Bedeutungen von R^1 bis R^9 ;

Z für -NH- oder -O-;

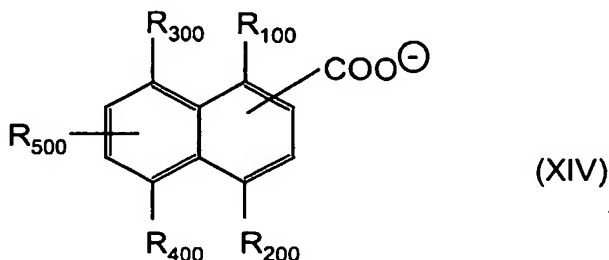
Y^e für $-COO^e$, $-SO_3^e$, $-OSO_3^e$, $-SO_2^e$, $-COS^e$ oder $-CS_2^e$ stehen;

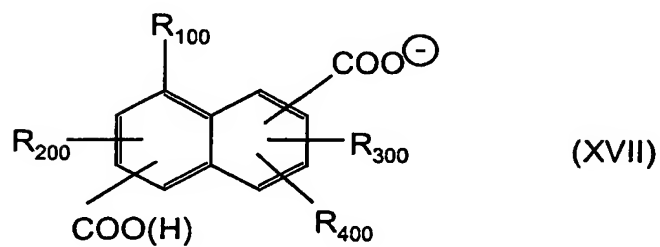
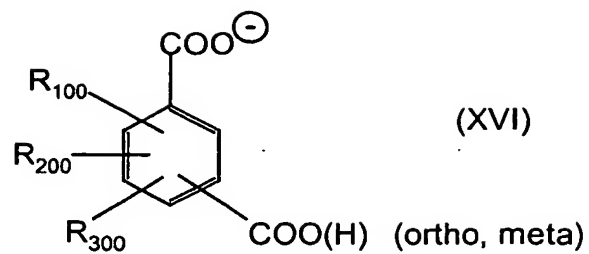


10

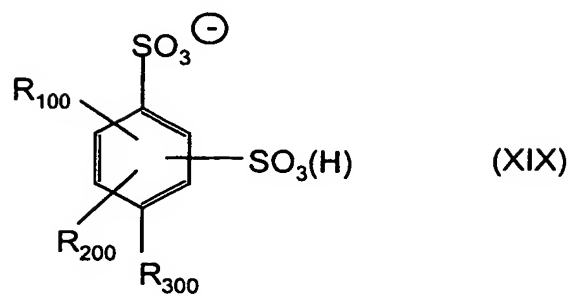
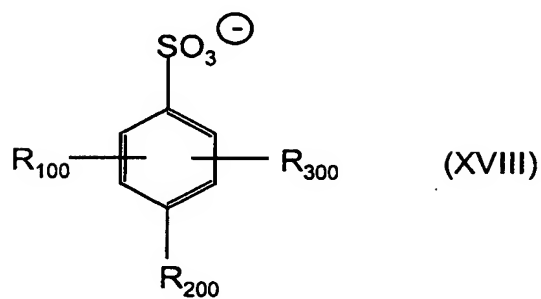
worin R^{18} , R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkenyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Hydroxy- $(C_1$ - $C_{18})$ alkylen, Amino- $(C_1$ - $C_{18})$ alkylen, C_1 - C_{18} -Alkylimino, Carboxy $(C_1$ - $C_{18})$ -alkylen, Amino, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Halogen, C_1 - C_{18} -Acyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, C_1 - C_{18} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{18} -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_{18} -Alkoxy carbonyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminocarbonyl, C_1 - C_{18} -Alkylcarbonylimino, C_6 - C_{10} -Arylcarbonyl, Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl, Pyrimidinyl bedeuten;

20

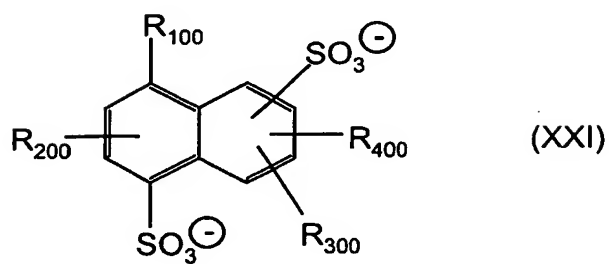
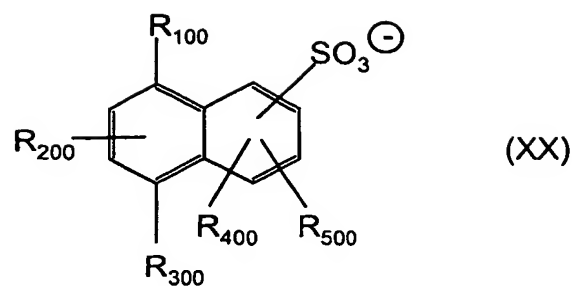




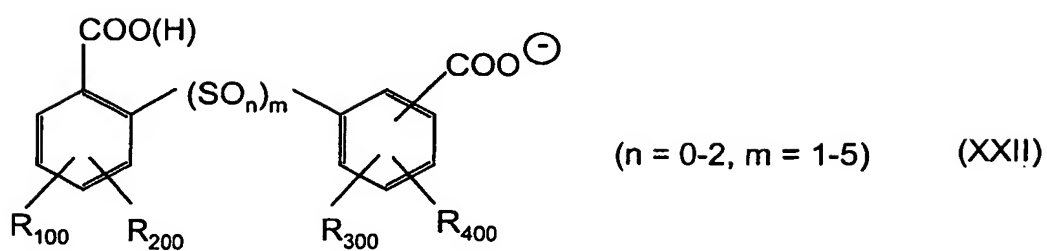
5



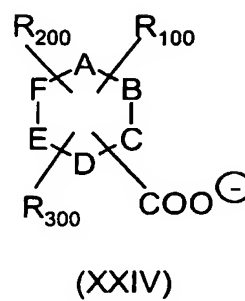
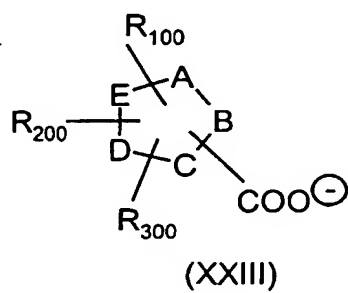
10

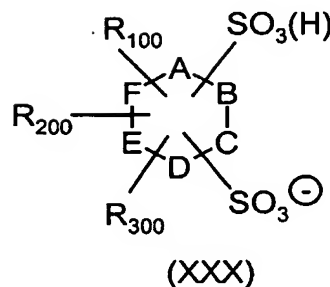
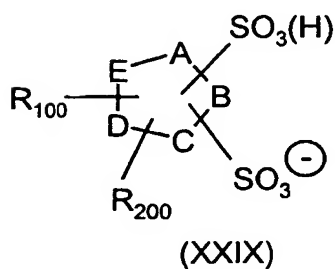
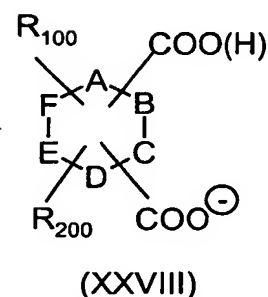
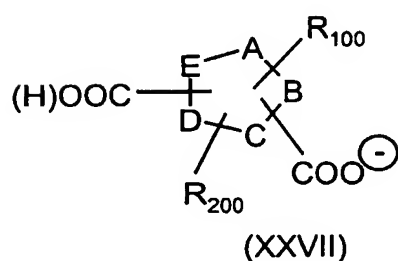
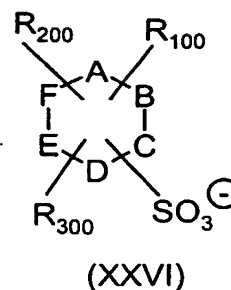
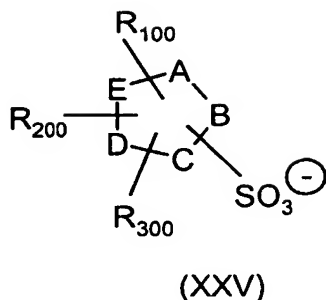


5



10 sowie heterocyclische Verbindungen der folgenden Formeln





5

- 10 worin die Reste R₁₀₀ bis R₅₀₀ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkenyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, Hydroxy-(C₁-C₁₈)alkylen, Amino-(C₁-C₁₈)alkylen, C₁-C₁₈-Alkylimino, Carboxy, Carboxy(C₁-C₁₈)-alkylen-, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Sulfo, Halogen, C₁-C₁₈-Acyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₁₈-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonylimino, C₆-C₁₀-Arylcarbonyl, Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, bedeuten;
- 15

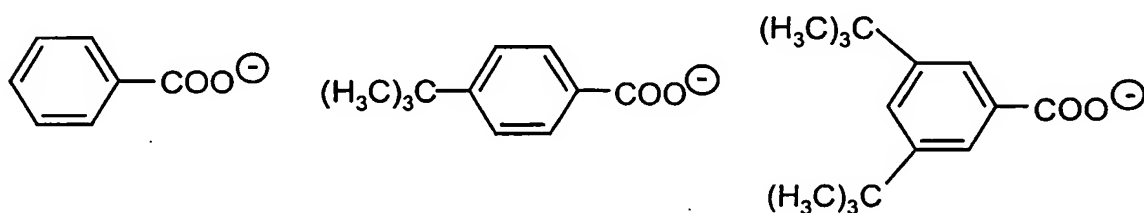
und worin in den heterocyclischen Verbindungen (XXIII) bis (XXX) die Atomgruppen A bis F einen Bestandteil CH_2 , CH , C=O , N , N^\oplus , NH , NH^\oplus , NH_2^\oplus , O oder S einer heteroaromatischen, ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Verbindung, wobei mindestens eine der Gruppen A bis F eine kohlenstoffhaltige

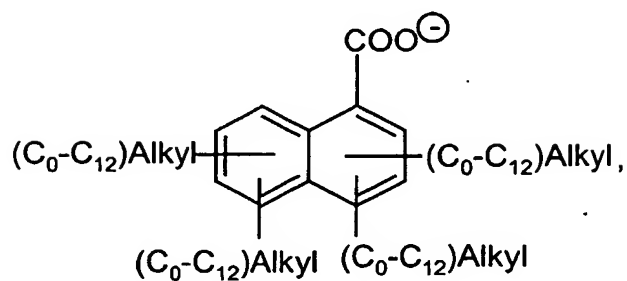
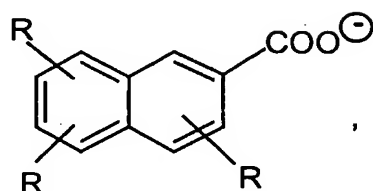
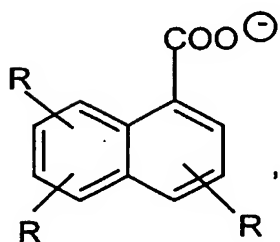
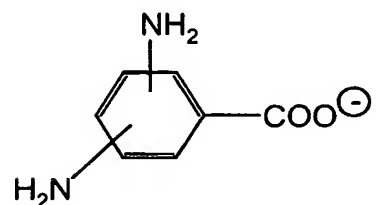
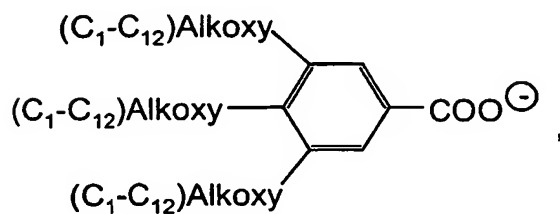
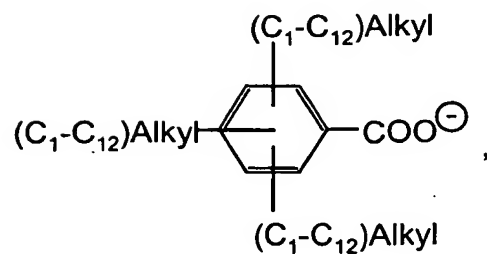
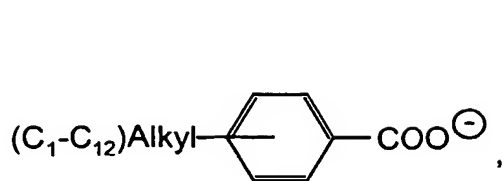
5 Gruppe ist, bedeuten.

Soweit nicht anders beschrieben, steht "Aryl" in den vorangegangenen und nachfolgenden Definitionen vorzugsweise für C_6 - C_{18} -Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl. "Heteroaryl" oder "Heterocyclus" steht vorzugsweise für einen
10 gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, fünf- bis siebengliedrigen Ring mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S, beispielsweise für Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl, Pyridazyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Purinyl, Tetrazonyl, Pyrrolyl. Weiterhin können die Aryl- und Heterocyclusreste an Kohlenstoff- oder Heteroatomen einfach oder mehrfach, z.B.
15 2-, 3-, 4- oder 5-fach, durch C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkenyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Hydroxy- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{18})$ alkylen, Amino- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{18})$ alkylen, C_1 - C_{18} -Alkylimino, Carboxy, Carboxy $(\text{C}_1$ - $\text{C}_{18})$ -alkylen-, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Sulfonsäure, Halogen, C_1 - C_{18} -Acyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, C_1 - C_{18} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{18} -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_{18} -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminocarbonyl, C_1 - C_{18} -Alkylcarbonylimino, C_6 - C_{10} -
20 Arylcarbonyl, Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, substituiert sein.

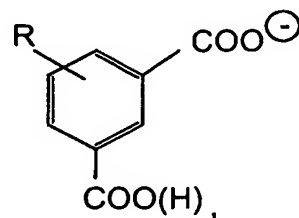
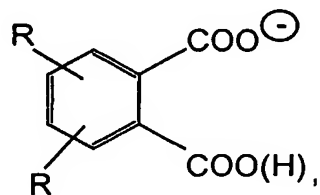
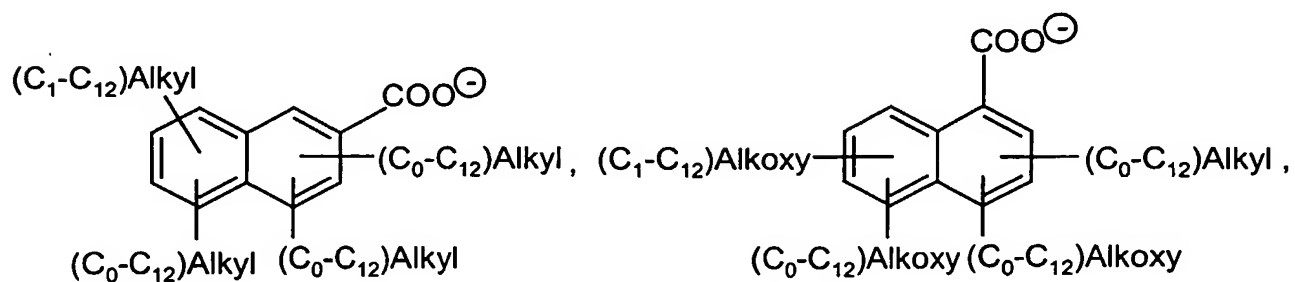
Besonders bevorzugte Anionen sind

25

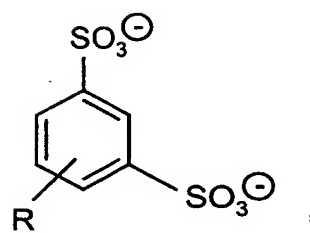
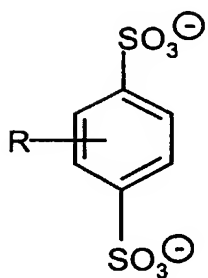
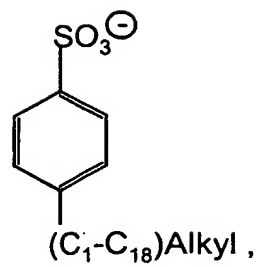
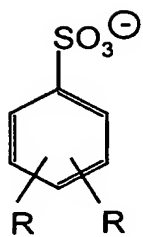




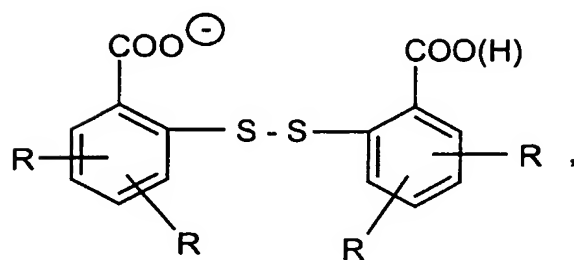
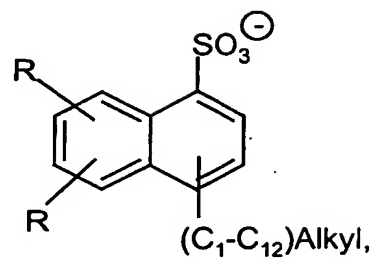
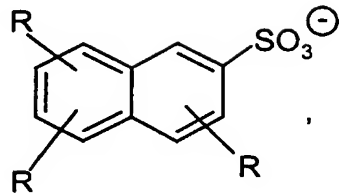
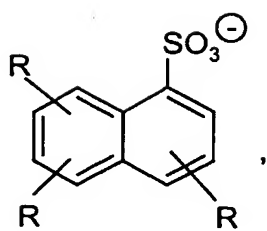
5



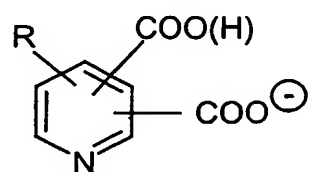
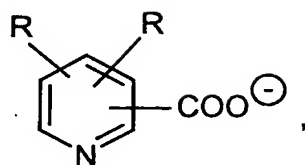
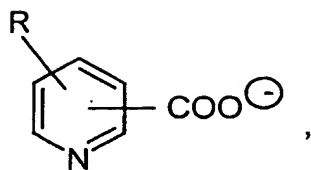
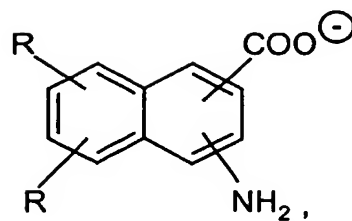
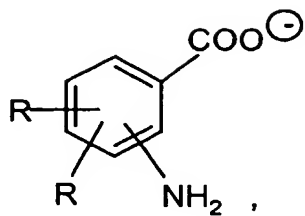
10



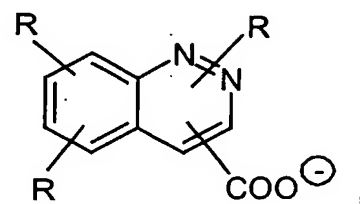
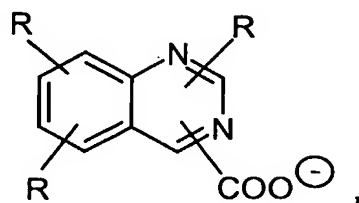
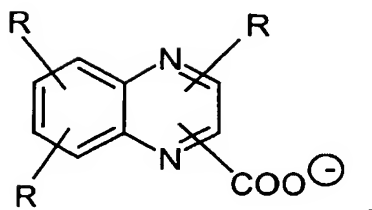
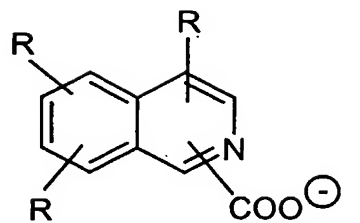
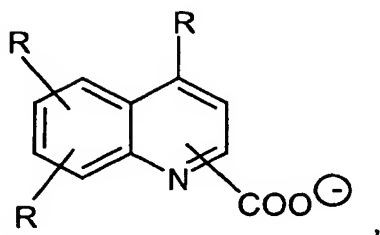
5



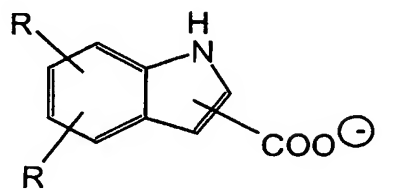
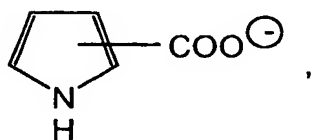
10



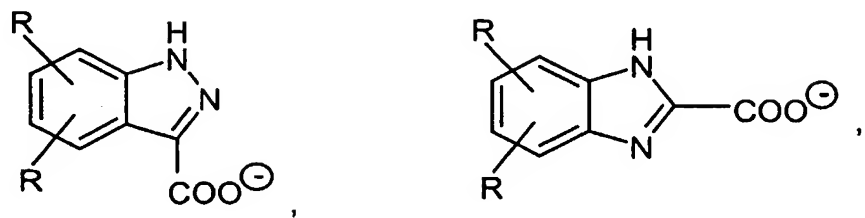
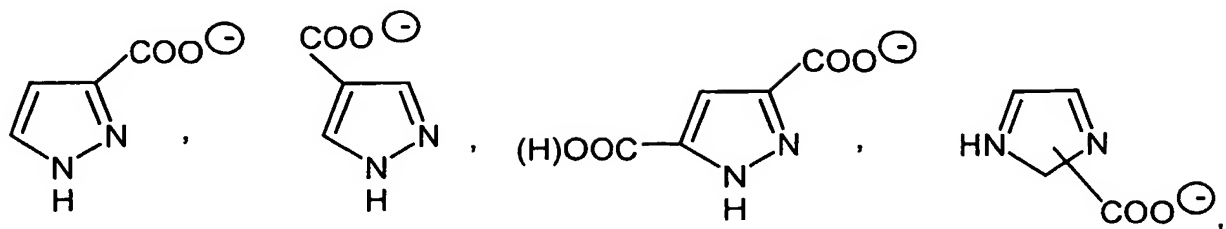
5



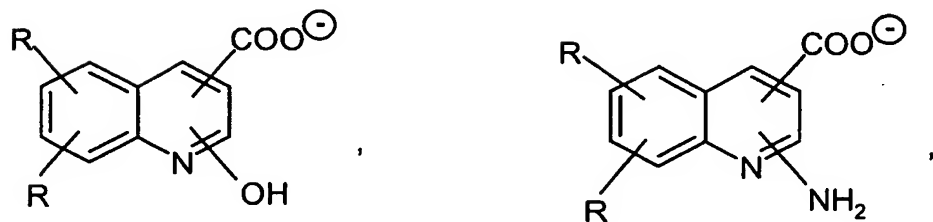
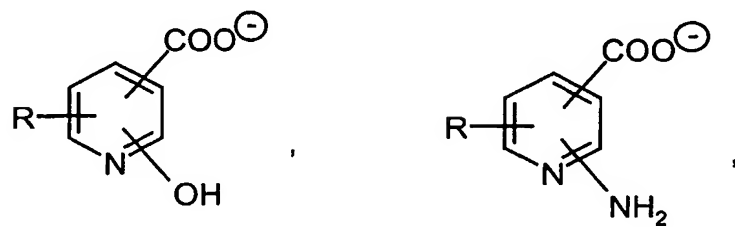
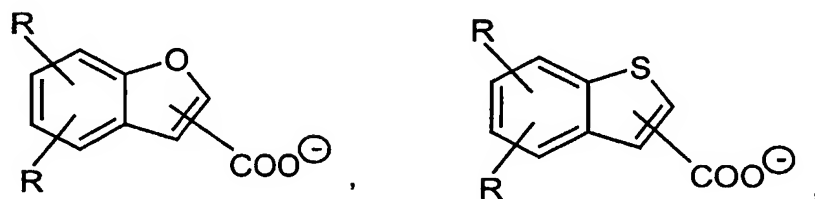
10



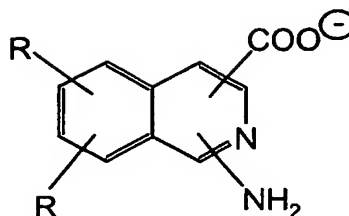
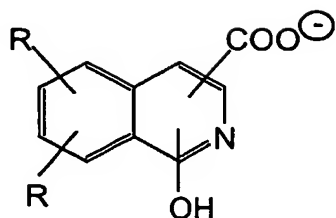
15



5



10



worin R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen bedeutet.

- 5 Verbindungen in diesem Sinne sind beispielsweise die Anionen folgender Säuren: Benzoessäure, Naphthoesäure, 4-tert.-Butylbenzoessäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, 2,2'-Dithiobenzoessäure, tert.-Butylsalicylsäure, di-tert.-Butylsalicylsäure, 3-
- 10 Pyrrolin-2-carbonsäure, N-(4-Carboxyphenyl)-pyrrol, Pyrrol-2-carbonsäure, Pyrrol-3-carbonsäure, Imidazol-1-carbonsäure, Imidazol-2-carbonsäure, Imidazol-4-carbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, 2-Imidazolidinon-4-carbonsäure, Pyrazol-4-carbonsäure, Pyrazol-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2-carbonsäure, Pyridin-3-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, Pyridin-
- 15 2,4-dicarbonsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyrimidin-2-carbonsäure, Pyrimidin-2,4-dicarbonsäure, Pyridazin-3,6-dicarbonsäure, Pyridazin-3-carbonsäure, Pyrazin-2-carbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure,
- 20 Piperazin-2-carbonsäure, Piperazin-2,3-dicarbonsäure.

Das besagte Doppelhydroxid-Salz ist dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der Hydroxygruppen etwa das 1,8 bis 2,2-fache, bevorzugt das etwa 2-fache, der Summe aller Metallkationen beträgt.

- 25 Das molare Verhältnis der ein- und/oder zweiwertigen Metallkationen zu den dreiwertigen Metallkationen kann zwischen 10⁴ und 10⁻⁴, bevorzugt zwischen 10 und 0,1, insbesondere zwischen 5 und 0,2, liegen.

Das Verhältnis der einwertigen zu den zweiwertigen Metallkationen kann beliebig sein, bevorzugt sind jedoch Doppelhydroxid-Salze, die ausschließlich zweiwertige

Metallkationen oder eine Mischung aus ein- und zweiwertigen Metallkationen enthalten.

A kann ein einfach oder mehrfach geladenes organisches Anion sein. Die Menge der Anionen A wird durch die Stöchiometrie der positiven und negativen Ladungen im Doppelhydroxid-Salz so bestimmt, dass die Summe aller Ladungen Null ergibt. Es ist jedoch möglich, dass ein Teil, beispielsweise 0,1 bis 99 Mol-%, insbesondere 1 bis 90 Mol-%, der Anionen durch andere Anionen, wie z.B. anorganische Anionen, wie Halogenid, Carbonat, Sulfat, Nitrat, Phosphat oder Borat, ersetzt ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Doppelhydroxid-Salze können auch Wassermoleküle als Kristallwasser oder eingelagert zwischen einzelnen Schichten enthalten.

Als einwertige Metallkationen kommen insbesondere Alkalimetallkationen, wie Li^+ , Na^+ oder K^+ , in Betracht.

Als zweiwertige Metallkationen kommen insbesondere Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} oder Mn^{2+} in Betracht.

Als dreiwertige Metallkationen kommen insbesondere Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} sowie B^{3+} in Betracht.

Besonders bevorzugt sind Doppelhydroxid-Salze, die Mg^{2+} und Al^{3+} enthalten, insbesondere im molaren Verhältnis 3,1:1 bis 1:2. Ausgangsprodukte für Doppelhydroxide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Hydrotalcite, die meist kommerziell erhältlich sind und ein anorganisches Anion, meist Carbonat, enthalten. Durch geeignete Methoden, wie z.B. Umsetzung in wässriger, organischer, z.B. alkoholischer, oder wässrig-organischer Suspension mit den entsprechenden organischen Anionen, z.B. in Form ihrer Salze, können aus diesen kommerziellen Produkten die erfindungsgemäß verwendeten

Doppelhydroxid-Salze hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das so hergestellte Hydrotalcit calciniert, d.h. auf eine Temperatur von 150 bis 1000°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, erhitzt.

Besonders bevorzugt sind Doppelhydroxid-Salze mit einem molaren Verhältnis Mg : Al von etwa 3:1, etwa 2:1, etwa 5:4 oder etwa 1:2 sowie die calcinierten Formen davon.

- 5 Die Salze schichtartiger Doppelhydroxide werden zweckmäßigerweise in wässrigem Medium in einem pH-Wert von 3 bis 14 und bei einer Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise unter Rührung und gegebenenfalls auch unter Druck hergestellt. Gegebenenfalls kann die Herstellung auch unter Autoklav-Bedingungen erfolgen, d.h. unter Drücken zwischen 1,1 und 1000 bar,
- 10 vorzugsweise zwischen 1,1 und 500 bar, insbesondere zwischen 1,1 und 200 bar, sowie bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise zwischen 30 und 190°C, insbesondere zwischen 40 und 180°C.
- Das oder die angesetzten organischen Anionen werden zweckmäßigerweise in equimolaren Mengen eingesetzt, jedoch ist auch ein 0,1 bis 99,9 %iger
- 15 Unterschuss möglich. Die organischen Anionen können dabei direkt als Salz, z.B. als Natrium- oder Kaliumsalz oder aber als Säure in der protonierten Form eingesetzt werden, wobei im letzteren Fall gegebenenfalls eine pH-Einstellung mittels einer Base wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid oder -carbonat notwendig ist, um eine bessere Verteilung der Säure im wässrigen
- 20 Medium zu gewährleisten. Die organischen Anionen können auch als Säurehalogenide, Säureanhydride, Säureazide oder Säureester eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die Herstellung in organischen Lösemitteln. Ferner können die erfindungsgemäss beschriebenen Verbindungen auch hergestellt werden durch direkte Umsetzung der calcinierten oder uncalcinierten
- 25 Doppelhydroxide mit den entsprechenden organischen Säuren oder deren Salzen unter Erwärmung in einem Mischaggregat, wie beispielsweise einem Knetzer, Extruder, Dissolver, einer Perlmühle, einem Henschel-Mischer oder einer Mühle. Ferner ist die Herstellung auch möglich durch die Reaktion von Salzen der Doppelhydroxid-aufbauenden Metallkationen, wie beispielsweise
- 30 Magnesiumchlorid und Aluminiumchlorid, in wässriger Lösung von Alkalihydroxid mit der Säure oder dem Salz der organischen Anionen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Salze schichtartiger Doppelhydroxide können genau auf das jeweilige Harz/Toner-System abgestimmt werden. Ein weiterer technischer Vorteil dieser Verbindungen liegt darin, dass sie sich gegenüber den unterschiedlichen Bindemittelsystemen inert verhalten und somit vielfältig

- 5 einsetzbar sind, wobei von besonderer Bedeutung ist, dass sie nicht in der Polymermatrix gelöst sind, sondern als kleine, feinstverteilte Festkörper vorliegen. Ferner zeigen sie hohe und oftmals sehr konstante Ladungssteuereigenschaften sowie sehr gute Thermostabilitäten. Weiterhin sind die erfindungsgemäß eingesetzten Doppelhydroxide rieselfähig und besitzen eine gute
- 10 Dispergierbarkeit.

Dispergierung bedeutet die Verteilung eines Stoffes in einem anderen, im Sinne der Erfindung die Verteilung eines Ladungssteuermittels im Tonerbindemittel, Pulverlackbindemittel oder Elektretmaterial.

- 15 Es ist bekannt, dass kristalline Stoffe in ihrer grössten Form als Agglomerate vorliegen. Um eine homogene Verteilung im Bindemittel zu erreichen, müssen diese durch den Dispergiervorgang in kleinere Aggregate oder idealerweise in Primärteilchen zerteilt werden. Die Ladungssteuermittel-Partikel, die nach der Dispergierung im Bindemittel vorliegen, sollten kleiner als 1 μm , vorzugsweise
- 20 kleiner als 0,5 μm , sein, wobei eine enge Teilchengrößen-Verteilung von Vorteil ist.

Für die Teilchengröße, definiert durch den d_{50} -Wert, finden sich stoffabhängig optimale Wirkbereiche. So sind beispielsweise grobe Teilchen (1 mm) zum Teil gar nicht oder nur mit einem erheblichen Zeit- und Energieaufwand dispergierbar,

25 während sehr feine Teilchen im Submicron-Bereich ein erhöhtes sicherheitstechnisches Risiko, wie die Möglichkeit der Staubexplosion, bergen.

Die Teilchengröße und Form wird entweder durch die Synthese und/oder Nachbehandlung eingestellt und modifiziert. Häufig wird die geforderte Eigenschaft

30 erst durch gezielte Nachbehandlung wie Mahlung und/oder Trocknung möglich. Hierzu bieten sich verschiedene Mahltechniken an. Vorteilhaft sind beispielsweise Luftstrahlmühlen, Schneidmühlen, Hammermühlen, Perlmühlen sowie Prallmühlen.

Typischerweise handelt es sich bei den in der vorliegenden Erfindung erwähnten Bindemittelsystemen um hydrophobe Materialien. Hohe Wassergehalte des Ladungssteuermittels können entweder einer Benetzung entgegenstehen oder aber eine Dispergierung begünstigen (Flushen). Daher ist der praktikable

5 Feuchtegehalt stoffspezifisch.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch folgende chemisch/physikalische Eigenschaften gekennzeichnet:

Der Wassergehalt, nach der Karl-Fischer Methode bestimmt, liegt meist zwischen
10 0,001 % und 30 %, bevorzugt zwischen 0,01 und 25 % und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 15 %, wobei das Wasser adsorbiert und/oder gebunden sein kann, und sich dessen Anteil durch Temperatureinwirkung bis 200°C und Vakuum bis 10^{-8} Torr oder durch Wasserzugabe oder Lagerung unter definierten Luftfeuchtebedingungen einstellen lässt.

15 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen, die ein oder mehrere vorstehend definierte organische Anionen enthalten, nach 48 h Lagerung bei 90 % rel. Luftfeuchte und 25°C in einem Klimaprüfschrank keinen sonderlich erhöhten H₂O-Gehalt (Karl-Fischer Methode), während die analogen Doppelhydroxide mit anorganischen Anionen deutlich höhere H₂O-Gehalte
20 aufweisen, teilweise ein Vielfaches gegenüber denen vor der Klimalagerung.

Die Teilchengröße, mittels lichtmikroskopischer Auswertung oder Laserlichtbeugung bestimmt, und definiert durch den d_{50} -Wert, liegt zwischen 0,01 μm und 1000 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 500 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 400 μm . Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch die
25 Mahlung eine enge Teilchengröße resultiert. Bevorzugt ist ein Bereich Δ (d_{95} - d_{50}) von kleiner als 500 μm , insbesondere kleiner als 400 μm .

Die Leitfähigkeit der 5 %igen wässrigen Dispersion liegt zwischen 0,001 und 2000 mS, vorzugsweise zwischen 0,01 und 100 mS. Die erfindungsgemäßen
30 Verbindungen enthalten überwiegend kristalline, aber auch amorphe Anteile.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen, eingearbeitet in ein Tonerbindemittel, zeigen in einer thermischen Gradientenprüfung (Kofler-Test) eine Temperaturstabilität bis 200°C (keine Verfärbung).

- 5 Bei der elektrokinetischen Oberflächenpotentialbestimmung mittels SCD (streaming current detection) zeigen die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen überraschenderweise deutlich niedrigere Oberflächenpotentiale (positives oder negatives Vorzeichen) als die entsprechenden Doppelhydroxide mit anorganischen Anionen. Bei der Titration dieser Verbindungen mit
- 10 entsprechenden oberflächenaktiven Reagenzien bis zum Nullpunkt des Oberflächenpotentials (SCD-Verfolgung der Titration) ist bei den Verbindungen mit anorganischen Anionen deutlich mehr oberflächenaktives Reagenz nötig als bei den entsprechenden Doppelhydroxiden mit organischen Anionen. Dies weist auf eine hohe Stabilität der Salzbindung zwischen Doppelhydroxid und organischem
- 15 Anion hin.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Salze schichtartiger Doppelhydroxide können auch mit weiteren positiv oder negativ steuernden Ladungssteuermitteln kombiniert werden, um gute anwendungstechnische Aufladbarkeiten zu erzielen,
- 20 wobei die Gesamt-Konzentration der Ladungssteuermittel zweckmäßig zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Entwicklers, Pulvers oder Pulverlacks.

- 25 Als weitere Ladungssteuermittel kommen beispielsweise in Betracht: Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen, Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate,
- 30 Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene, ringförmig verknüpfte Oligosaccharide (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen,

insbesondere Salicylat-Metall-Komplexe und Salicylat-Nichtmetallkomplexe, Salze ionischer Struktursilikate, Hydroxycarbonsäure-Metall-Komplexe und Hydroxycarbonsäure-Nichtmetallkomplexe, Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine, die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.

Besonders bevorzugt sind die nachfolgend genannten Ladungssteuermittel, die einzeln oder in Kombination miteinander mit den erfindungsgemäß verwendeten Doppelhydroxiden kombiniert werden können:

- 10 Triphenylmethane, wie z.B. beschrieben in US-A-5 051 585;
Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 015 676;
Fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 069 994; biskationische Säureamide, wie z.B. beschrieben
- 15 in WO 91/10172; Diallylammoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 142 541, DE-A-4 029 652 oder DE-A-4 103 610;
Arylsulfid-Derivate, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 031 705;
Phenolderivate, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 258 651;
Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen, wie z.B.
- 20 beschrieben in US-A-5 021 473 und US-A-5 147 748;
Calix(n)arene, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 385 580;
Benzimidazolone, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 347 695;
Ringförmig verknüpfte Oligosaccharide, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 418 842;
Polyestersalze, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 332 170;
- 25 Cyclooligosaccharid-Verbindungen, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 11 260;
Inter-Polyelektrolyt-Komplexe, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 32 995,
Salze ionischer Struktursilikate, wie z.B. beschrieben in PCT/EP 00/11217.
Weiterhin geeignet, insbesondere für Flüssigtoner, sind oberflächenaktive, ionische Verbindungen und sogenannte Metallseifen.
- 30 Besonders geeignet sind alkylierte Arylsulfonate, wie Bariumpetronate, Calciumpetronate, Bariumdinonylnaphthalensulfonate (basisch und neutral), Calciumdinonylsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-salz und Polyisobutylen succinimide (Chevrons Oloa 1200).

Weiterhin geeignet sind Soyalecithin und N-Vinylpyrrolidon-Polymere.

Weiterhin geeignet sind Natriumsalze von phosphatierten Mono- und Diglyceriden mit gesättigten und ungesättigten Substituenten, AB- Diblockcopolymere von A:

Polymere von 2-(N;N)di-methylaminoethyl-methacrylat quarternisiert mit Methyl-p-toluolsulfonat, und B: Poly-2-ethylhexylmethacrylat.

Weiterhin geeignet, insbesondere in Flüssigtonern, sind di- und trivalente Carboxylate, insbesondere Aluminium-tristearat, Bariumstearat, Chromstearat, Magnesiumoktat, Calciumstearat, Eisennaphthalit und Zinknaphthalit.

Weiterhin sind geeignet chelatisierende Ladungssteuermittel (EP 0 636 945 A1),

- 10 metallische (ionische) Verbindungen (EP 0 778 501 A1), Phosphat-Metallsalze, wie in JA 9 (1997)-106107 beschrieben. Weiterhin geeignet sind Azine der folgenden Color-Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red 2 und C.I. Basic Black 1 und 2.

- 15 Die erfindungsgemäß verwendeten schichtartigen Doppelhydroxide werden einzeln oder in Kombination miteinander oder mit weiteren, vorstehend genannten Ladungssteuermitteln, in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, in das Bindemittel des jeweiligen
- 20 Toners, Entwicklers, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, Perlmahlen oder mit Ultraturrax (Schnellrührer) eingearbeitet. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Presskuchen, Masterbatches,
- 25 Präparationen, angeteigte Pasten, als auf geeignete Träger, wie z.B. Kieselgel bzw. mit solchen Trägern vermischt, TiO_2 , Al_2O_3 , Ruß, aus wässriger oder nicht-wässriger Lösung aufgezoogene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel
- 30 zugegeben werden, d.h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation, sowie bei der Herstellung von Polymerisationstonern, beispielsweise während der Suspensions-, Emulsions-polymerisation oder bei der Aggregation der Polymersysteme zu Tonerteilchen.

Die erfindungsgemäßen Ladungssteuermittel können auch in Form feinverteilter wässriger, wässrig-organischer oder organischer Dispersionen eingesetzt werden. Die Teilchengrößen (d_{50} -Werte) liegen zwischen 20 nm und 1 μ m, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm. Zweckmäßig sind Konzentrationen an

- 5 Ladungssteuermittel zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Die Viskosität einer solchen Dispersion liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,5 und 10^6 mPa s, vorzugsweise zwischen 1 und 5000 mPa s.

Im Falle wässriger oder wässrig-organischer Dispersionen wird Wasser

- 10 vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.

Im Fall organischer oder wässrig-organischer Dispersionen werden als organisches Medium ein oder mehrere organische Lösemittel eingesetzt, vorzugsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, deren Ether und Ester, z. B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykolmonomethyl- oder ethyl- oder butylether, Triethylenglykolmonomethyl- oder ethylether; Ketone und Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Di-ethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon.

- 25 Zur Herstellung stabiler Dispersionen können zusätzlich noch übliche ionische oder nichtionische Dispergierhilfsmittel, wie z.B. Sulfonate, Phosphate, Polyphosphate, Carbonate, Silicate, Hydroxide, Metallseifen, Polymere, wie Acrylate, Fettsäurederivate und Glycosidverbindungen, eingesetzt werden. Weiterhin können die Dispersionen Metallkomplexbildner, wie z.B. EDTA oder NTA, enthalten.

30 Weiterhin können die Dispersionen noch weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Konservierungsmittel, Biocide, Antioxidantien, kationische, anionische, amphotere oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen

(Tenside und Netzmittel), Entgaser/Entschäumer sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze und Polymere als Filmbildner bzw. Bindemittel zur

Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit. Als pH-Regulatoren kommen organische oder anorganische Basen und Säuren zum Einsatz. Bevorzugte organische Basen sind Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin, Aminomethylpropanol oder

Dimethylaminomethylpropanol. Bevorzugte anorganische Basen sind Natrium-, Kalium-, Lithiumhydroxid oder Ammoniak. Weitere Bestandteile können hydrotrope

Verbindungen sein, wie z.B. Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ϵ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, Zucker, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Thiodiglykol, Natrium-Benzolsulfonat, Na-Xylolsulfonat, Na-Toluolsulfonat, Na-Cumolsulfonat, Na-Benzozat, Na-Salicylat oder Na-

Butylmonoglykolsulfat.

Die Konzentration dieser Dispergierhilfsmittel und/oder üblicher Zusatzstoffe in der Dispersion liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,001 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Um elektrophotographische Bunttoner herzustellen, werden Farbmittel wie organische Buntpigmente, anorganische Pigmente oder Farbstoffe, üblicherweise in Form von Pulvern, Dispersionen, Presskuchen, Lösungen oder Masterbatches, zugesetzt.

Die organischen Buntpigmente können aus der Gruppe der Azopigmente oder polycyclischen Pigmente oder Mischkristalle (solid solutions) solcher Pigmente sein.

Bevorzugte Blau- und/oder Grünpigmente sind Kupferphthalocyanine, wie C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, P. Blue 16 (metallfreies

Phthalocyanin), oder Phthalocyanine mit Aluminium, Nickel, Eisen oder Vanadium als Zentralatom, weiterhin Triarylcarbonumpigmente, wie Pigment Blue 1, 2, 9, 10, 14, 62, 68, Pigment Green 1, 4, 7, 45; Orange-Pigmente, wie z.B. P.O. 5, 62, 36, 34, 13, 43, 71; Gelbpigmente, wie z.B. P.Y. 12, 13, 14, 17, 74, 83, 93, 97, 111,

120,122, 139,151, 154, 155, 174, 175, 176,180, 174, 185, 194, 213, 214. Rot-Pigmente, wie z.B. P.R. 2,3, 4,5,9, 38, 48, 53, 57, 112, 122, 144, 146, 147,149, 168, 170, 175,176, 177,179,181, 184, 185, 186, 188, 189, 202, 207, 208, 209, 210, 214, 219, 238, 253, 254, 255, 256,257, 266, 269, 270, 272, 279. Violett-

- 5 Pigmente wie P.V. 1, 19, 23,32, Ruße wie P. Black 7, 11, 33 oder in ihrer oberflächenmodifizierten Form wie in US 5,554,739 beschrieben, Eisen/Mangan-Oxide; weiterhin Mischkristalle wie beispielsweise aus oben beschriebenen Pigmenten wie C.I. Pigment Violett 19 und C.I. Pigment Red 122, sowie azo-oberflächenmodifizierte Pigmente wie in WO 01/30919 beschrieben.

10

Die Mischungen können in Form der Pulver, durch Mischen von Presskuchen, sprühgetrockneten Presskuchen, Masterbatches sowie durch Dispergieren (Extrusion, Kneten, Walzenstuhlverfahren, Perlmühlen, Ultraturrax, Ultraschall) in Gegenwart eines Trägermaterials in fester oder flüssiger Form (Tinten auf

15

wässriger und nicht-wässriger Basis) sowie durch Flushen in Gegenwart eines Trägermaterials hergestellt werden. Wird das Farbmittel mit hohen Wasser- oder Lösemittelanteilen eingesetzt (> 5 %), so kann das Mischen auch in Gegenwart erhöhter Temperaturen durch nachträgliches Abkühlen der Mischungs-Masse und durch Vakuum unterstützt ablaufen. Der Flushvorgang kann in Gegenwart oder

20

Abwesenheit von organischen Lösemitteln und von Wachsen ablaufen:

Insbesondere zur Steigerung der Brillanz, aber auch zur Nuancierung des Farbtones bieten sich Mischungen mit organischen Farbstoffen an. Als solche sind bevorzugt zu nennen:

25

wasserlösliche Farbstoffe, wie z.B. Direct, Reactive und Acid Dyes, sowie lösemittellösliche Farbstoffe, wie z.B. Solvent Dyes, Disperse Dyes und Vat Dyes.

Als Beispiele seien genannt: C.I. Reactive Yellow 37, Acid Yellow 23, Reactive Red 23, 180, Acid Red 52, Reactive Blue 19, 21, Acid Blue 9, Direct Blue 199, Solvent Yellow 14, 16, 25, 56, 62, 64, 79, 81, 82, 83, 83:1, 93, 98, 133, 162, 174, 30 Solvent Red 8, 19, 24, 49, 89, 90, 91, 92, 109, 118, 119, 122, 124, 127, 135, 160, 195, 212, 215, Solvent Blue 44, 45, Solvent Orange 41, 60, 63, Disperse Yellow 64, Vat Red 41, Solvent Black 45, 27.

Auch können Farbstoffe und Pigmente mit fluoreszierenden Eigenschaften, wie [®]Luminole (Riedel-de Haen) eingesetzt werden, beispielsweise um fälschungssichere Toner herzustellen.

- 5 Weiterhin können die Farbmittel auch in einer speziellen wachsgecoateten Form, wie in der EP-A-1 204 005 beschrieben, in Kombination mit den erfindungsgemäßen Ladungssteuermitteln verwendet werden.

- 10 Anorganische Pigmente, wie beispielsweise TiO_2 oder BaSO_4 , dienen in Mischungen zur Aufhellung. Weiterhin sind Mischungen mit Effekt-Pigmenten, wie beispielsweise Perlglanz-Pigmenten, Fe_2O_3 -Pigmenten ([®]Paliochrome) sowie Pigmenten auf Basis cholesterischer Polymere, die in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel unterschiedliche Farbeindrücke ergeben, geeignet.

- 15 Elektrophotographische Toner und auch Pulverlacke können weiterhin noch Wachse enthalten. Der Begriff "Wachs" bezeichnet eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe, die in der Regel folgende Eigenschaften aufweisen: Bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig; über 40°C ohne Zersetzung schmelzend, schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht
20 fadenziehend, stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit, unter leichtem Druck polierbar (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 24, 4. Auflage 1983, S. 1-49, Verlag Chemie, Weinheim und Römpps Chemie-Lexikon, Band 6, 8. Auflage 1988, S. 463, Franck'sche Verlagshandlung).

- 25 Als Wachse werden bevorzugt: Naturwachse, wie Pflanzenwachse, z.B. Carnaubawachs, Candellilawachs, und tierische Wachse, z.B. Bienenwachs, modifizierte Naturwachse, wie z.B. Paraffinwachse, Mikrowachse, teilsynthetische Wachse, wie z.B. Montanesterwachse, oder vollsynthetische Wachse, wie Polyolefinwachse, z.B. Polyethylen und Polypropylenwachse,
30 Polyethylenglykolwachse, Cycloolefincopolymerwachse, Amidwachse, wie z.B. N,N'-Distearylethylendiamin, Zirconocenwachse sowie chlor- oder fluorhaltige Polyolefinwachse oder Polyethylen-Polytetrafluorethylen-Wachsmischungen.

Besonders bevorzugt sind Polyolefinwachse, sowie polare Gruppen enthaltende Polyolefinwachse, entstanden durch nachträgliche Oxidation des Polyolefinwachses, durch Pfropfreaktion mit Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Carbonsäureanhydrid- oder Hydroxygruppen enthaltenden Monomeren oder durch

5 Copolymerisation aus einem Olefin und einem Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureanhydrid- oder Hydroxygruppen enthaltenden Monomer.

Wachse im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch höhermolekulare

10 Verbindungen sein, die einen wachsartigen Charakter aufweisen und vorzugsweise durch Polykondensations-, Polyadditions- oder Polymerisationsverfahren hergestellt wurden, z.B. thermoplastische Polyester-, Epoxid-, Styrol-Acrylat-Copolymer-, Styrol-Butadien-Copolymer-, Cycloolefincopolymer-Harze, wie z.B. [®]Topas. Um eine ausreichende Löslichkeit

15 bei erhöhter Temperatur in organischen Lösungsmitteln zu besitzen, besitzen solche Polymere meist ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (\overline{M}_n) von 500 bis zu 20000. Bevorzugt sind Wachse mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (\overline{M}_n) von 800 bis zu 10000, besonders bevorzugt mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (\overline{M}_n) von 1000 bis zu 5000.

20 Der Tropfpunkt der erfindungsgemäß eingesetzten Wachse oder die Erweichungstemperatur der genannten wachsartigen Polymere liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 180°C, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 140°C.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend 30 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 99,5 Gew.-%, eines üblichen Bindemittels, beispielsweise ein Styrol-, Styrolacrylat, Styrolbutadien-, Acrylat-, Urethan-, Acryl-, Polyester- oder Epoxidharz oder eine Kombination der letzten beiden, 0,01 bis 50 Gew.-%,

30 vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines Salzes schichtartiger Doppelhydroxide, wie vorstehend beschrieben, und gegebenenfalls 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis

20 Gew.-%, eines Farbmittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks.

Ferner können die erfindungsgemäß beschriebenen Verbindungen auf „Free-Flow Agents“ als zusätzliches Ladungssteuerelement in suspendierter Form oder in trockener Abmischung aufgebracht werden. Die erfindungsgemäß beschriebenen Verbindungen können auch für ein „Carrier-Coating“ eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent.

10

Herstellungsbeispiel 1

10 g Mg-Al-Hydroxid-carbonat (stöchiometrisches Mg:Al-Verhältnis = 2:1) (Syntal HSA 696, Fa. Südchemie, Deutschland) werden in 100 ml deionisiertem Wasser 1 Stunde bei 60 - 80°C mittels Rühren dispergiert. Dann wird eine Lösung aus

15

3 g Benzoesäure in 100 ml deionisiertem Wasser unter Zugabe von Natriumhydroxid bis zu einem pH von ca. 8 hergestellt und zur Mg-Al-Hydroxid-carbonat-Suspension zugegeben. Die Mischung wird bei 70°C 6 Stunden gerührt, die Suspension abfiltriert, mehrmals mit deionisiertem Wasser nachgewaschen und anschließend bei 60 - 80°C im Vakuum getrocknet.

20

Herstellungsbeispiel 2

10 g calciniertes Mg-Al-Hydroxid-carbonat (stöchiometrisches Mg:Al-Verhältnis = 2:1) (Syntal HSAC 701, Fa. Südchemie) werden in 100 ml deionisiertem Wasser 1 Stunde bei 60°C mittels Rühren dispergiert. Dann wird eine Lösung aus 3 g

25

4-Toluolsulfonsäure in 100 ml deionisiertem Wasser zur Mg-Al-Hydroxid-carbonat-Suspension zugegeben und die Mischung bei 80°C 30 Stunden gerührt. Danach wird die Suspension abfiltriert, mehrmals mit deionisiertem Wasser nachgewaschen und anschließend bei 70°C im Vakuum getrocknet.

Herstellungsbeispiele 1 bis 14

Bsp. Nr.	Doppelhydroxid	Anion A
1	Syntal HSA 696	Benzoessäure
2	Syntal HSAC 701	4-Toluolsulfonsäure
3	Syntal HSA 696	Dithiodisalicylsäure
4	Sorbacid 911, Fa. Südchemie (Mg:Al = 2:1)	längerkettige Carbonsäure
5	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Citronensäure
6	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Milchsäure
7	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Glycolsäure
8	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Weinsäure
9	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Dodecylbenzolsulfonsäure
10	Syntal HSAC 701 (calcin.)	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkyl-triglykoethersulfat-Na
11	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Naphthalin-2-sulfonsäure
12	Syntal HSAC 701 (calcin.)	1-Naphthoesäure
13	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Decansäure
14	Syntal HSAC 701 (calcin.)	Hexansäure

Anwendungsbeispiel 1

- 5 1 Teil der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 wird mittels eines Kneters innerhalb von 30 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Acrylat-Copolymer 60:40[®] Almacryl B-1501) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μ m) wird mit einem Carrier
- 10 aktiviert, der aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymer (90:10) beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 μ m besteht.

Anwendungsbeispiel 2

- Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei, anstelle des Styrol-Acrylat-
- 15 Copolymers ein Polyesterharz auf Bisphenol-A-Basis ([®]Fine Tone 382-ES) und

als Carrier mit Silikon beschichtete Ferrit-Teilchen der Größe 50 - 200 μm verwendet werden.

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Messstand. Durch Verwendung eines
 5 Siebes mit einer Maschenweite von 45 μm wird sichergestellt, dass bei den Tонераusblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei ca. 50 %iger relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

Aktivierdauer	Anwendungsbeispiel	
	1	2
	Aufladung q/m [$\mu\text{C/g}$]	
5 Min.	-10	-23
10 Min.	-10	-23
30 Min.	-11	-24
2 Std.	-12	-27

10

Anwendungsbeispiele 3 bis 15:

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 2 verfahren, wobei anstelle der Verbindung
 aus Herstellungsbeispiel 1 die unten aufgeführten Verbindungen eingesetzt
 15 werden.

Bsp. Nr.	eingesetzte Verbindung	q/m [$\mu\text{C/g}$]			
		5 Min.	10 Min.	30 Min.	2 Std.
3	Herstellungsbeispiel 2	- 21	- 23	- 25	- 26
4	Herstellungsbeispiel 3	- 22	- 23	- 25	- 25
5	Herstellungsbeispiel 4	- 19	- 22	- 27	- 30
6	Herstellungsbeispiel 5	- 16	- 17	- 17	- 18
7	Herstellungsbeispiel 6	- 19	- 19	- 20	- 17
8	Herstellungsbeispiel 7	- 18	- 19	- 20	- 19
9	Herstellungsbeispiel 8	- 16	- 18	- 19	- 16
10	Herstellungsbeispiel 9	- 6	- 4	- 4	- 4

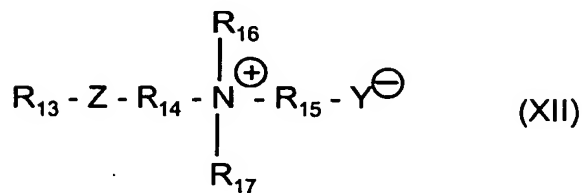
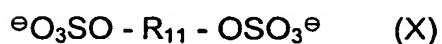
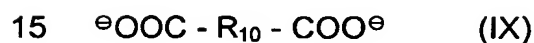
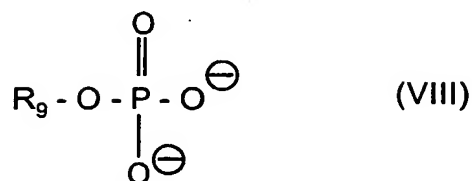
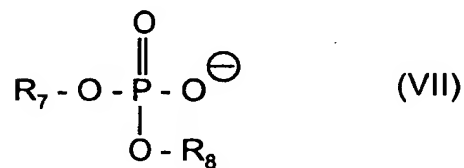
Bsp. Nr.	eingesetzte Verbindung	q/m [$\mu\text{C/g}$]			
		5 Min.	10 Min.	30 Min.	2 Std.
11	Herstellungsbeispiel 10	- 8	- 6	- 4	- 3
12	Herstellungsbeispiel 11	- 20	- 23	- 26	- 25
13	Herstellungsbeispiel 12	- 19	- 24	- 28	- 30
14	Herstellungsbeispiel 13	- 20	- 22	- 24	- 25
15	Herstellungsbeispiel 14	- 22	- 25	- 28	- 29

Patentansprüche:

1) Verwendung von schichtartigen Doppelhydroxid-Salzen als

Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in

- 5 Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennvorgängen von aufladbaren Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass das Doppelhydroxid-Salz einwertige und/oder zweiwertige, sowie dreiwertige Metallkationen, sowie organische Anionen A der Formeln (I) bis (XXX) enthält



20 worin

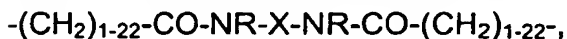
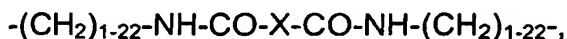
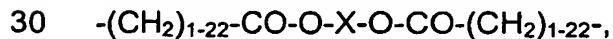
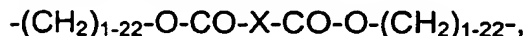
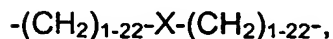
R¹ bis R⁹ gleich oder verschieden sind und CN, (CH₂)₁₋₈CN, Halogen, verzweigtes oder unverzweigtes oder cyclisches C₁-C₄₄-Alkyl, ein- oder mehrfach ungesättigtes C₂-C₄₄-Alkenyl, C₁-C₂₂-Alkoxy-(C₈-C₃₂)-alkylen, C₁-C₂₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₂-Carboxyalkyl-alkenyl, C₁-C₂₂-Halogenalkyl, C₂-C₂₂-Halogenalkenyl, C₁-C₂₂-

- 5 Aminoalkyl, (C₁-C₁₂)-Trialkylammonium-(C₁-C₂₂)-alkyl;
 (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)O-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)O-aryl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)NH-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)NH-aryl,
 (C₁-C₂₂)-Alkylen-O(CO)-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-O(CO)-aryl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-NH(C=O)-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-NHCO-aryl
 10 wobei in die Säureester- oder Säureamidbindungen



eingeschoben sein kann,

- 15 (C₁-C₃₂)-Alkylen-(C₆-C₁₄)-Aryl, (C₆-C₃₂)-Alkylen-(C₄-C₁₄)-Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,
 (C₁-C₂₂)-Alkylen-[(C₁-C₁₂)-Alkoxy]₀₋₁₀₀[(C₁-C₁₂)-Alkoxy]₁₋₁₀₀-(C₆-C₁₄)-Aryl oder
 -(C₄-C₁₄)-Heteroaryl;
 R¹⁰ eine chemische Bindung oder eine der Bedeutungen von R¹¹ oder R¹² hat:
 20 R¹¹ und R¹² C₁-C₂₂-Alkylen, einfach oder mehrfach ungesättigtes C₂-C₂₂-Alkenylen, einfach oder mehrfach substituiertes C₁-C₂₂-Hydroxyalkylen, oder C₁-C₂₂-Hydroxycarboxyalkylen,
 o- oder m-(C₆-C₁₄)-Arylen oder (C₄-C₁₄)-Heteroarylen mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S, wobei die Ringe unabhängig
 25 voneinander aromatisch, ungesättigt oder gesättigt sein können und weitere Substituenten tragen können,



worin X die Bedeutung o-, p-, m-(C₆-C₁₄)-Arylen, (C₄-C₁₄)Heteroarylen, (C₁-C₂₂)Alkylen oder (C₂-C₂₂)-Alkenylen haben, und R Wasserstoff oder (C₁-C₁₂)-Alkyl bedeuten;

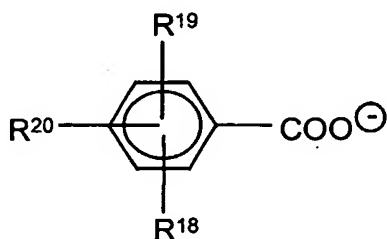
- 5 R¹³ für C₁-C₃₂-Acyl, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₁-C₁₈-Alkylen-C₆-C₁₀-aryl, C₁-C₂₂-Alkylen-heterocyclus, C₆-C₁₀-Aryl oder (C₄-C₁₄)-Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,

- 10 R¹⁴ und R¹⁵ für C₁-C₁₈-Alkylen, C₁-C₁₂-Alkylen-C₆-C₁₀-arylen, C₆-C₁₀-Arylen, C₀-C₁₂-Alkylen-heterocyclus;

R¹⁶ und R¹⁷ für Wasserstoff oder eine der Bedeutungen von R¹ bis R⁹;

Z für -NH- oder -O-;

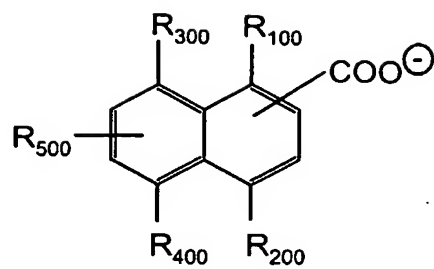
Y^e für -COO^e, -SO₃^e, -OSO₃^e, -SO₂^e, -COS^e oder -CS₂^e stehen;



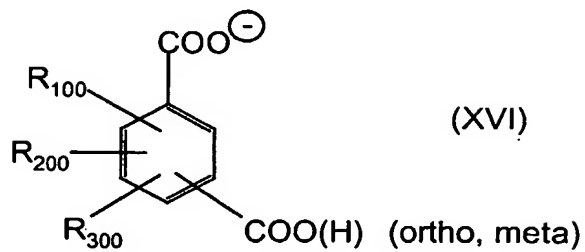
(XIII)

15

- 20 worin R¹⁸, R¹⁹ und R²⁰ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkenyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, Hydroxy-(C₁-C₁₈)alkylen, Amino-(C₁-C₁₈)alkylen, C₁-C₁₈-Alkylimino, Carboxy(C₁-C₁₈)-alkylen, Amino, Nitro, Cyano, Sulfo, Halogen, C₁-C₁₈-Acyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₁₈-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonylimino, C₆-C₁₀-Arylcarbonyl, Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl oder Heteroaryl bedeuten;

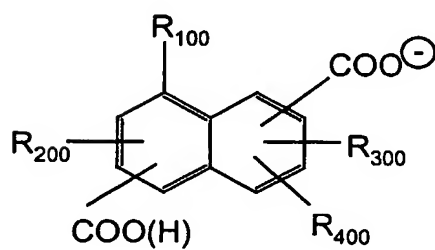


(XIV)

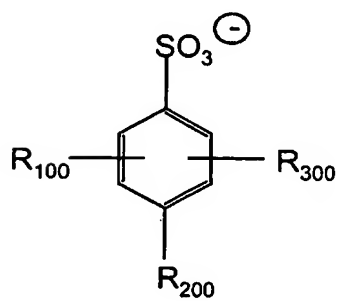


(XVI)

5

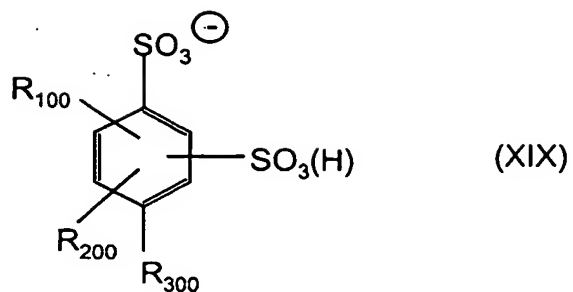


(XVII)

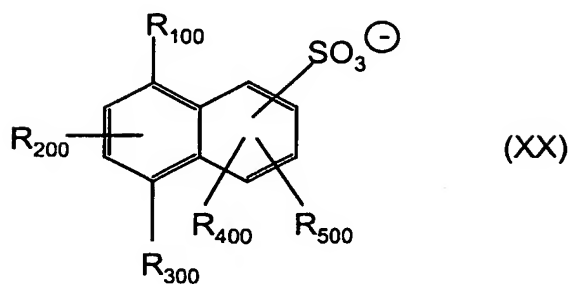


(XVIII)

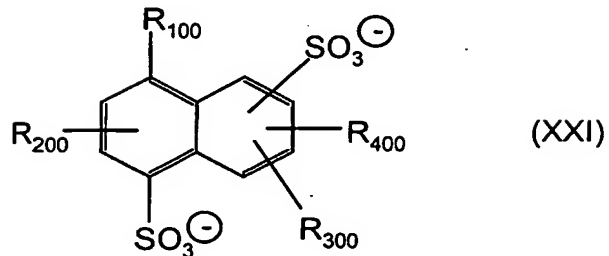
10



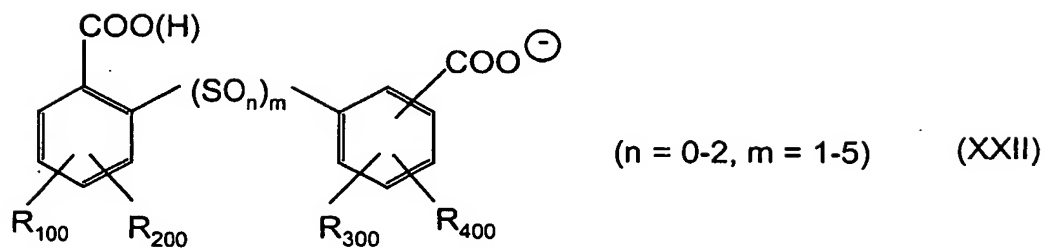
(XIX)



(XX)

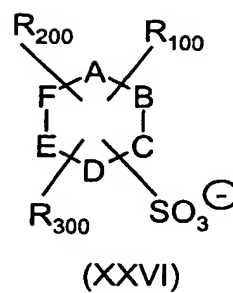
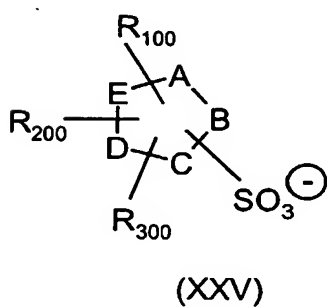
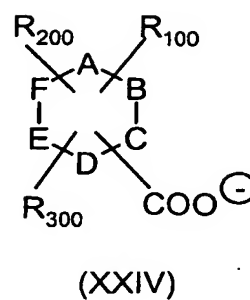
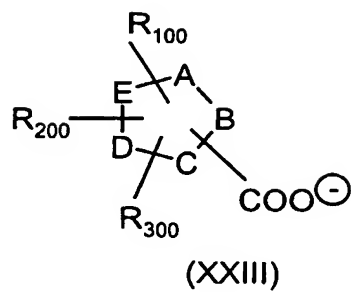


(XXI)

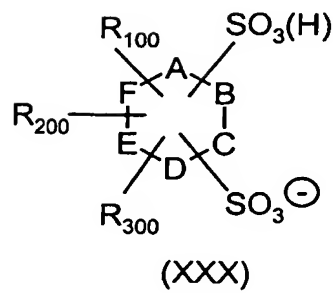
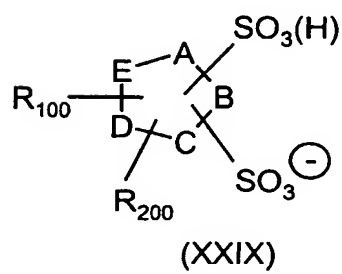
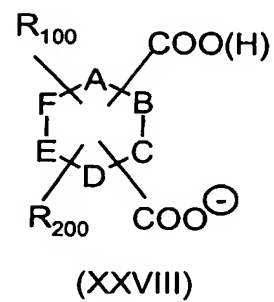
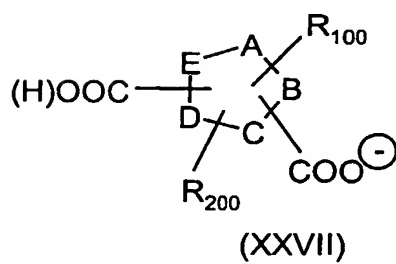
 $(n = 0-2, m = 1-5)$

(XXII)

sowie heterocyclische Verbindungen der folgenden Formeln



5



10

worin die Reste R₁₀₀ bis R₅₀₀ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkenyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, Hydroxy-(C₁-C₁₈)alkylen, Amino-(C₁-C₁₈)alkylen, C₁-C₁₈-Alkylimino, Carboxy, Carboxy(C₁-C₁₈)alkylen-, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Sulfo, Halogen, C₁-C₁₈-Acyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₁₈-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₁₈-Alkylcarbonylimino, C₆-C₁₀-Arylcarbonyl, Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl bedeuten;

10 und worin in den heterocyclischen Verbindungen (XXIII) bis (XXX) die Atomgruppen A bis F einen Bestandteil CH₂, CH, C=O, N, N[⊕], NH, NH[⊕], NH₂[⊕], O oder S einer heteroaromatischen, ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Verbindung, wobei mindestens eine der Gruppen A bis F eine kohlenstoffhaltige Gruppe ist, bedeuten.

15

2) Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Anion ein Anion folgender Säuren eingesetzt wird:

Benzoessäure, Naphthoesäure, 4-tert.-Butylbenzoessäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure,

20 p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, 2,2'-Dithiobenzoessäure, tert.-Butylsalicylsäure, di-tert.-Butylsalicylsäure,

3-Pyrrolin-2-carbonsäure, N-(4-Carboxyphenyl)-pyrrol, Pyrrol-2-carbonsäure, Pyrrol-3-carbonsäure, Imidazol-1-carbonsäure, Imidazol-2-carbonsäure, Imidazol-4-carbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, 2-Imidazolidinon-4-carbonsäure,

25 Pyrazol-4-carbonsäure, Pyrazol-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2-carbonsäure, Pyridin-3-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyrimidin-2-carbonsäure, Pyrimidin-2,4-dicarbonsäure, Pyridazin-3,6-dicarbonsäure, Pyridazin-3-carbonsäure,

30 Pyrazin-2-carbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Piperazin-2-carbonsäure, Piperazin-2,3-dicarbonsäure.

3) Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der Hydroxygruppen etwa das 1,8 bis 2,2-fache der Summe aller Metallkationen beträgt.

5 4) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als einwertige Metallkationen solche aus der Gruppe Li^+ , Na^+ und K^+ , als zweiwertige Metallkationen solche aus der Gruppe Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} , als dreiwertige Metallkationen solche aus der Gruppe Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} und B^{3+} enthalten sind.

10 5) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelhydroxid-Salze Mg^{2+} und Al^{3+} enthalten.

6) Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das molare
15 Verhältnis $\text{Mg}^{2+} : \text{Al}^{3+}$ 3,1:1 bis 1:2 beträgt.

7) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Doppelhydroxid-Salz ein calciniertes Hydrotalcit ist.

20 8) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Doppelhydroxid-Salz in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Ladungssteuermitteln aus der Gruppe der Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen, Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide;
25 polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate, Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene, ringförmig verknüpfte Oligosaccharide (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate, Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen,
30 insbesondere Salicylat-Metall-Komplexe und Salicylat-Nichtmetallkomplexe, Salze ionischer Struktursilikate, Hydroxycarbonsäure-Metall-Komplexe und Hydroxycarbonsäure-Nichtmetallkomplexe, Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder

Oxazine, die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind, eingesetzt wird.

- 9) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 in einer
5 Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Toners, Entwicklers, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder der elektrostatisch
zu trennenden Materialien.
- 10) Elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend 30 bis
10 99,99 Gew.-%, eines Bindemittels, 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens eines
schichtartigen Doppelhydroxid-Salzes gemäß Ansprüchen 1 bis 7, und
gegebenenfalls 0,001 bis 50 Gew.-% eines Farbmittels, jeweils bezogen auf das
Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/07424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G03G9/097 C09D5/03 D01F1/10 B03C7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03G C09D D01F B03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 288 581 A (R F ZIOL0) 22 February 1994 (1994-02-22) cited in the application claims 3,5 ---	1-10
X	EP 0 957 407 A (CANON) 17 November 1999 (1999-11-17) page 7, line 34; claims 1,2 ---	1-10
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200151 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 2001-467709 XP002256860 & JP 2001 081374 A (SONY), 27 March 2001 (2001-03-27) abstract --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2003

Date of mailing of the international search report

17/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 03/07424

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 40878 A (CLARIANT) 7 June 2001 (2001-06-07) claim 1 ---	1-10
Y	US 6 207 335 B1 (E MICHEL) 27 March 2001 (2001-03-27) claim 1 ---	1-10
A	US 5 969 028 A (S HÜTTE) 19 October 1999 (1999-10-19) claim 1 ---	1
A	EP 0 962 560 A (ASAHI) 8 December 1999 (1999-12-08) page 3, line 45 - line 49; claim 1 ---	1
A	US 5 728 366 A (E S MARTIN) 17 March 1998 (1998-03-17) claims 1,13 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 03/07424

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5288581	A	22-02-1994	NONE	
EP 957407	A	17-11-1999	EP 0957407 A2 JP 2000035692 A US 6214509 B1	17-11-1999 02-02-2000 10-04-2001
JP 2001081374	A	27-03-2001	NONE	
WO 0140878	A	07-06-2001	DE 19957245 A1 BR 0015831 A CA 2394808 A1 CN 1399733 T CZ 20021801 A3 WO 0140878 A1 EP 1244942 A1 JP 2003515795 T	31-05-2001 16-07-2002 07-06-2001 26-02-2003 13-11-2002 07-06-2001 02-10-2002 07-05-2003
US 6207335	B1	27-03-2001	DE 19837522 A1 BR 9903862 A EP 0981073 A2 JP 2000066453 A KR 2000017368 A	24-02-2000 03-10-2000 23-02-2000 03-03-2000 25-03-2000
US 5969028	A	19-10-1999	DE 19647572 A1 CN 1188828 A ,B EP 0843031 A2 JP 10168662 A SG 54597 A1	20-05-1998 29-07-1998 20-05-1998 23-06-1998 16-11-1998
EP 962560	A	08-12-1999	EP 0962560 A1 US 6353049 B1 CN 1089821 B JP 10292225 A WO 9836112 A1 TW 392002 B	08-12-1999 05-03-2002 28-08-2002 04-11-1998 20-08-1998 01-06-2000
US 5728366	A	17-03-1998	US 5514361 A AT 186281 T AU 704214 B2 AU 1559395 A BR 9508872 A CA 2197664 A1 DE 69513182 D1 DE 69513182 T2 EP 0776317 A1 ES 2140657 T3 HU 77873 A2 IL 114953 A JP 10503465 T JP 3112684 B2 SK 21197 A3 WO 9605140 A1 US 5578286 A US 5728363 A US 5776424 A US 5728364 A US 5728365 A US 5730951 A	07-05-1996 15-11-1999 15-04-1999 07-03-1996 06-01-1998 22-02-1996 09-12-1999 25-05-2000 04-06-1997 01-03-2000 28-09-1998 01-06-2000 31-03-1998 27-11-2000 10-12-1997 22-02-1996 26-11-1996 17-03-1998 07-07-1998 17-03-1998 17-03-1998 24-03-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/07424

Patent document cited in search report	Publication date	Patent-family member(s)	Publication date
US 5728366	A	AT 190589 T	15-04-2000
		AU 708168 B2	29-07-1999
		AU 1559495 A	29-11-1995
		BR 9507557 A	05-08-1997
		CA 2189020 A1	09-11-1995
		CZ 9603162 A3	16-04-1997
		DE 69515658 D1	20-04-2000
		DE 69515658 T2	31-08-2000
		EP 0759888 A1	05-03-1997
		ES 2143615 T3	16-05-2000
		HU 75979 A2	28-05-1997
		JP 9512519 T	16-12-1997
		RU 2155710 C2	10-09-2000
		SK 139596 A3	06-08-1997
		WO 9529874 A1	09-11-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/07424

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G03G9/097 C09D5/03 D01F1/10 B03C7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G03G C09D D01F B03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 288 581 A (R F ZIOLLO) 22. Februar 1994 (1994-02-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 3,5 ---	1-10
X	EP 0 957 407 A (CANON) 17. November 1999 (1999-11-17) Seite 7, Zeile 34; Ansprüche 1,2 ---	1-10
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200151 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 2001-467709 XP002256860 & JP 2001 081374 A (SONY), 27. März 2001 (2001-03-27) Zusammenfassung --- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vanhecke, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 40878 A (CLARIANT) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Anspruch 1 ---	1-10
Y	US 6 207 335 B1 (E MICHEL) 27. März 2001 (2001-03-27) Anspruch 1 ---	1-10
A	US 5 969 028 A (S HÜTTE) 19. Oktober 1999 (1999-10-19) Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 962 560 A (ASAHI) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) Seite 3, Zeile 45 - Zeile 49; Anspruch 1 ---	1
A	US 5 728 366 A (E S MARTIN) 17. März 1998 (1998-03-17) Ansprüche 1,13 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 03/07424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5288581	A	22-02-1994	KEINE		
EP 957407	A	17-11-1999	EP	0957407 A2	17-11-1999
			JP	2000035692 A	02-02-2000
			US	6214509 B1	10-04-2001
JP 2001081374	A	27-03-2001	KEINE		
WO 0140878	A	07-06-2001	DE	19957245 A1	31-05-2001
			BR	0015831 A	16-07-2002
			CA	2394808 A1	07-06-2001
			CN	1399733 T	26-02-2003
			CZ	20021801 A3	13-11-2002
			WO	0140878 A1	07-06-2001
			EP	1244942 A1	02-10-2002
			JP	2003515795 T	07-05-2003
US 6207335	B1	27-03-2001	DE	19837522 A1	24-02-2000
			BR	9903862 A	03-10-2000
			EP	0981073 A2	23-02-2000
			JP	2000066453 A	03-03-2000
			KR	2000017368 A	25-03-2000
US 5969028	A	19-10-1999	DE	19647572 A1	20-05-1998
			CN	1188828 A ,B	29-07-1998
			EP	0843031 A2	20-05-1998
			JP	10168662 A	23-06-1998
			SG	54597 A1	16-11-1998
EP 962560	A	08-12-1999	EP	0962560 A1	08-12-1999
			US	6353049 B1	05-03-2002
			CN	1089821 B	28-08-2002
			JP	10292225 A	04-11-1998
			WO	9836112 A1	20-08-1998
			TW	392002 B	01-06-2000
US 5728366	A	17-03-1998	US	5514361 A	07-05-1996
			AT	186281 T	15-11-1999
			AU	704214 B2	15-04-1999
			AU	1559395 A	07-03-1996
			BR	9508872 A	06-01-1998
			CA	2197664 A1	22-02-1996
			DE	69513182 D1	09-12-1999
			DE	69513182 T2	25-05-2000
			EP	0776317 A1	04-06-1997
			ES	2140657 T3	01-03-2000
			HU	77873 A2	28-09-1998
			IL	114953 A	01-06-2000
			JP	10503465 T	31-03-1998
			JP	3112684 B2	27-11-2000
			SK	21197 A3	10-12-1997
			WO	9605140 A1	22-02-1996
			US	5578286 A	26-11-1996
			US	5728363 A	17-03-1998
			US	5776424 A	07-07-1998
			US	5728364 A	17-03-1998
			US	5728365 A	17-03-1998
			US	5730951 A	24-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

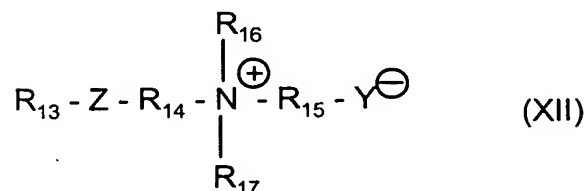
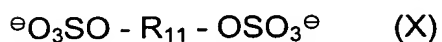
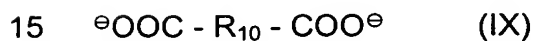
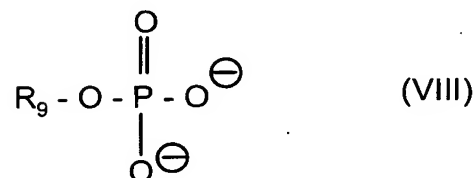
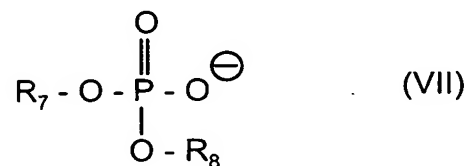
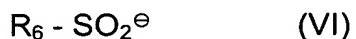
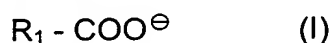
Internationales Aktenzeichen

PCT 03/07424

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5728366 A		AT 190589 T	15-04-2000
		AU 708168 B2	29-07-1999
		AU 1559495 A	29-11-1995
		BR 9507557 A	05-08-1997
		CA 2189020 A1	09-11-1995
		CZ 9603162 A3	16-04-1997
		DE 69515658 D1	20-04-2000
		DE 69515658 T2	31-08-2000
		EP 0759888 A1	05-03-1997
		ES 2143615 T3	16-05-2000
		HU 75979 A2	28-05-1997
		JP 9512519 T	16-12-1997
		RU 2155710 C2	10-09-2000
		SK 139596 A3	06-08-1997
		WO 9529874 A1	09-11-1995

REPLACED BY
ART 34 AND 35

1. The use of layered double hydroxide salts as charge control agents in electrophotographic toners and developers, in powder coating materials, electret materials and in electrostatic separation processes of chargeable materials, wherein the double hydroxide salt contains monovalent and/or divalent and also trivalent metal cations, and also contains organic anions A of the formula (I) to (XXX)



20 in which

R^1 to R^9 are identical or different and are CN, $(\text{CH}_2)_{1-8}\text{CN}$, halogen, branched or unbranched or cyclic C_1 - C_{44} -alkyl, mono- or polyunsaturated C_2 - C_{44} -alkenyl, C_1 -

REPLACED BY
ART 34 AND 35

C₂₂-alkoxy-(C₈-C₃₂)-alkylene, C₁-C₂₂-hydroxyalkyl, C₁-C₂₂-carboxyalkyl-alkenyl, C₁-C₂₂-haloalkyl, C₂-C₂₂-haloalkenyl, C₁-C₂₂-aminoalkyl, (C₁-C₁₂)-trialkylammonium-(C₁-C₂₂)-alkyl;

(C₁-C₂₂)-alkylene-(C=O)O-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-alkylene-(C=O)O-aryl,

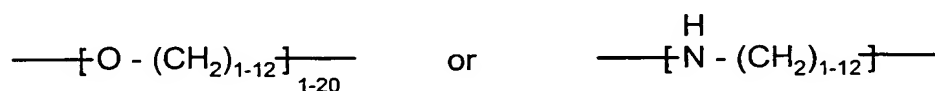
5 (C₁-C₂₂)-alkylene-(C=O)NH-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-alkylene-(C=O)NH-aryl,

(C₁-C₂₂)-alkylene-O(CO)-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-alkylene-O(CO)-aryl,

(C₁-C₂₂)-alkylene-NH(C=O)-(C₁-C₃₂)-alkyl, (C₁-C₂₂)-alkylene-NHCO-aryl,

it being possible for

10



to be inserted into the acid ester or acid amide linkages,

(C₁-C₃₂)-alkylene-(C₆-C₁₄)-aryl, (C₆-C₃₂)-alkylene-(C₄-C₁₄)-heteroaryl with 1, 2, 3 or 4 heteroatoms from the group N, O and/or S,

15 (C₁-C₂₂)-alkylene-[(C₁-C₁₂)-alkoxy]₀₋₁₀₀-(C₁-C₁₂)-alkoxy-(C₆-C₁₄)-aryl or -(C₄-C₁₄)-heteroaryl;

R¹⁰ is a chemical bond or has one of the definitions of R¹¹ or R¹²;

R¹¹ and R¹² are C₁-C₂₂-alkylene, mono- or polyunsaturated C₂-C₂₂-alkenylene, mono- or polysubstituted C₁-C₂₂-hydroxyalkylene, or C₁-C₂₂-hydroxycarboxy-
20 alkylene,

o- or m-(C₆-C₁₄)-arylene or (C₄-C₁₄)-heteroarylene with 1, 2, 3 or 4 heteroatoms from the group N, O and/or S, it being possible for the rings independently of one another to be aromatic, unsaturated or saturated and to carry further substituents as described below,

25

-(CH₂)₁₋₂₂-X-(CH₂)₁₋₂₂-,

-(CH₂)₁₋₂₂-O-CO-X-CO-O-(CH₂)₁₋₂₂-,

-(CH₂)₁₋₂₂-CO-O-X-O-CO-(CH₂)₁₋₂₂-,

-(CH₂)₁₋₂₂-NH-CO-X-CO-NH-(CH₂)₁₋₂₂-,

30

-(CH₂)₁₋₂₂-CO-NR-X-NR-CO-(CH₂)₁₋₂₂-,

in which X has the definition o-, p-, m-(C₆-C₁₄)-arylene, (C₄-C₁₄)-heteroarylene,

REPLACED BY
APP 84 AMDT

(C₁-C₂₂)alkylene or (C₂-C₂₂)-alkenylene, and R is hydrogen or (C₁-C₁₂)-alkyl;

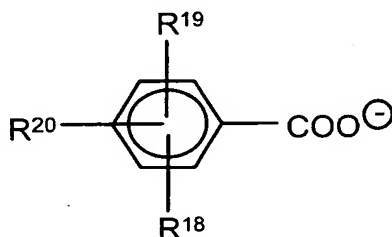
R¹³ is C₁-C₃₂-acyl, C₁-C₂₂-alkyl, C₂-C₂₂-alkenyl, C₁-C₁₈-alkylene-C₆-C₁₀-aryl, C₁-C₂₂-alkylene-heterocycle, C₆-C₁₀-aryl or (C₄-C₁₄)-heteroaryl having 1, 2, 3 or 4 heteroatoms in the group N, O and/or S,

R¹⁴ and R¹⁵ are C₁-C₁₈-alkylene, C₁-C₁₂-alkylene-C₆-C₁₀-arylene, C₆-C₁₀-arylene, C₆-C₁₂-alkylene-heterocycle;

R¹⁶ and R¹⁷ are hydrogen or one of the definitions of R¹ to R⁹;

10 Z is -NH- or -O-;

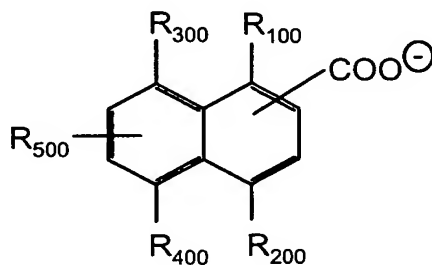
Y^e is -COO^e, -SO₃^e, -OSO₃^e, -SO₂^e, -COS^e or -CS₂^e;



(XIII)

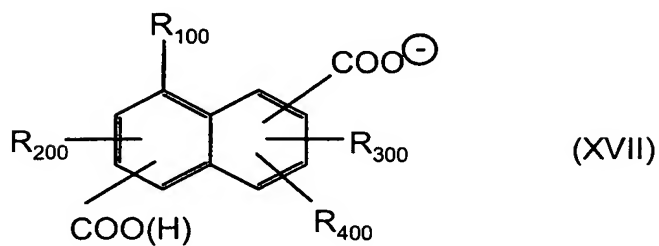
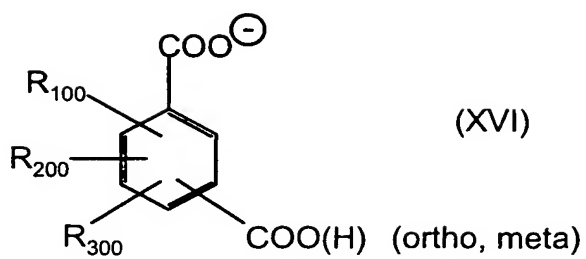
in which R¹⁸, R¹⁹ and R²⁰ are identical or different and are hydrogen, C₁-C₂₂-alkyl,

15 C₁-C₁₈-alkenyl, C₁-C₁₈-alkoxy, hydroxy-(C₁-C₁₈)alkylene, amino-(C₁-C₁₈)alkylene, C₁-C₁₈-alkylimino, carboxy(C₁-C₁₈)-alkylene, amino, nitro, cyano, sulfo, halogen, C₁-C₁₈-acyl, C₁-C₁₈-haloalkyl, C₁-C₁₈-alkylcarbonyl, C₁-C₁₈-alkylcarbonyloxy, C₁-C₁₈-alkoxycarbonyl, C₁-C₁₈-alkylaminocarbonyl, C₁-C₁₈-alkylcarbonylimino, C₆-C₁₀-arylcarbonyl, aminocarbonyl, aminosulfonyl, C₁-C₁₈-alkylaminosulfonyl, phenyl, naphthyl or heteroaryl;

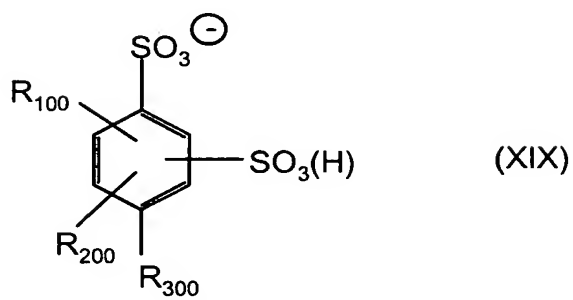
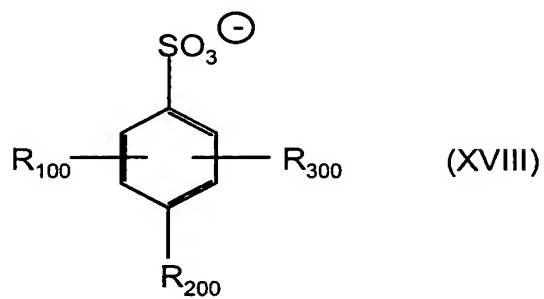


(XIV)

REPLACED BY
ART 24 AUST

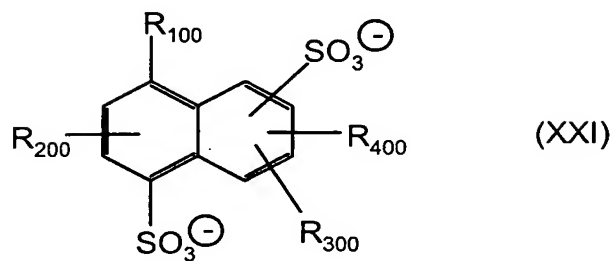
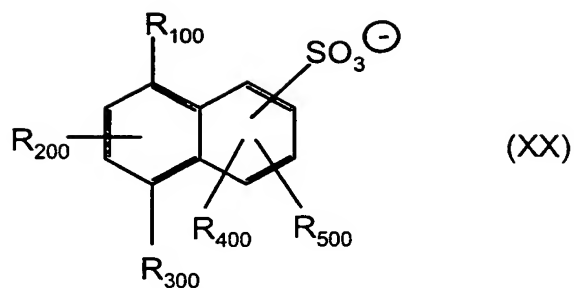


5

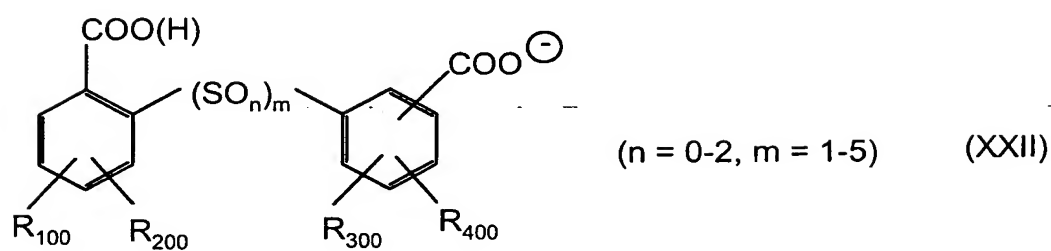


10

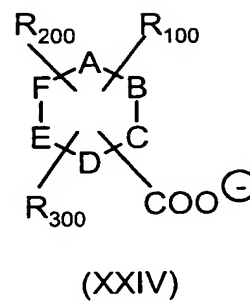
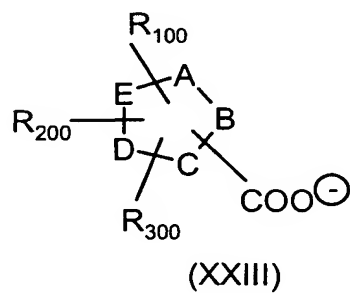
37

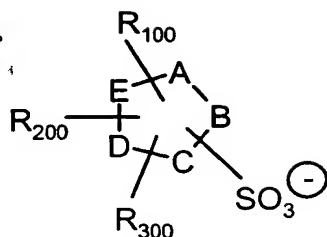
REPLACED BY
ART 34 AMDT

5

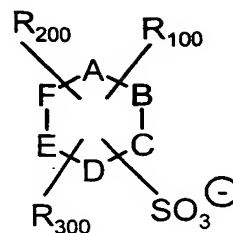


10 and also heterocyclic compounds of the following formulae

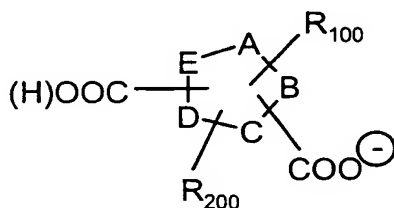


REPLACED BY
ART 84 AMDT.

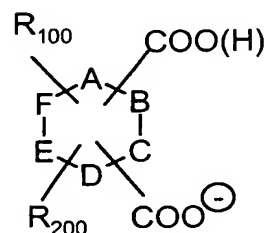
(XXV)



(XXVI)

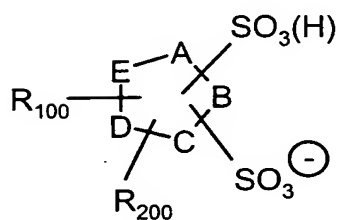


(XXVII)

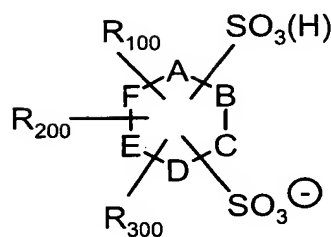


(XXVIII)

5



(XXIX)



(XXX)

- in which the radicals R₁₀₀ to R₅₀₀ are identical or different and are hydrogen, C₁-C₂₂-alkyl, C₁-C₁₈-alkenyl, C₁-C₁₈-alkoxy, hydroxy-(C₁-C₁₈)alkylene, amino-(C₁-C₁₈)-alkylene, C₁-C₁₈-alkylimino, carboxy, carboxy(C₁-C₁₈)-alkylene-, hydroxy, amino, nitro, cyano, sulfo, halogen, C₁-C₁₈-acyl, C₁-C₁₈-haloalkyl, C₁-C₁₈-alkylcarbonyl, C₁-C₁₈-alkylcarbonyloxy, C₁-C₁₈-alkoxycarbonyl, C₁-C₁₈-alkylaminocarbonyl, C₁-C₁₈-alkylcarbonylimino, C₆-C₁₀-arylcarbonyl, aminocarbonyl, aminosulfonyl, C₁-C₁₈-alkylaminosulfonyl, phenyl, naphthyl, heteroaryl;

and in which in the heterocyclic compounds (XXIII) to (XXX) the atomic groups A to F are a constituent CH₂, CH, C=O, N, N⁺, NH, NH⁺, NH₂⁺, O or S of a heteroaromatic, unsaturated or saturated heterocyclic compound, at least one of the groups A to F being a carbon-containing group.

5

2. The use as claimed in claim 1, wherein as organic anion an anion of the following acids is used:

- benzoic acid, naphthoic acid, 4-tert-butylbenzoic acid, phthalic acid, isophthalic acid, sulfoisophthalic acid, benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid,
10 p-dodecylbenzenesulfonic acid, benzenedisulfonic acid, naphthalenesulfonic acid, 2,2'-dithiobenzoic acid, tert-butylsalicylic acid, di-tert-butylsalicylic acid, 3-pyrroline-2-carboxylic acid, N-(4-carboxyphenyl)pyrrole, pyrrole-2-carboxylic acid, pyrrole-3-carboxylic acid, imidazole-1-carboxylic acid, imidazole-2-carboxylic acid, imidazole-4-carboxylic acid, imidazole-4,5-dicarboxylic acid,
15 2-imidazolidinone-4-carboxylic acid, pyrazole-4-carboxylic acid, pyrazole-3,5-dicarboxylic acid, pyridine-2-carboxylic acid, pyridine-3-carboxylic acid, pyridine-4-carboxylic acid, pyridine-2,3-dicarboxylic acid, pyridine-2,4-dicarboxylic acid, pyridine-2,5-dicarboxylic acid, pyridine-2,6-dicarboxylic acid, pyridine-3,4-dicarboxylic acid,
20 pyridine-3,5-dicarboxylic acid, pyrimidine-2-carboxylic acid, pyrimidine-2,4-dicarboxylic acid, pyridazine-3,6-dicarboxylic acid, pyridazine-3-carboxylic acid, pyrazine-2-carboxylic acid, pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, 2-pyrrolidinone-5-carboxylic acid, piperidine-2-carboxylic acid, piperidine-3-carboxylic acid, piperidine-4-carboxylic acid, piperazine-2-carboxylic acid,
25 acid, piperazine-2,3-dicarboxylic acid.

3. The use as claimed in claim 1 or 2, wherein the number of hydroxyl groups is from about 1.8 to 2.2 times the sum of all the metal cations.

- 30 4. The use as claimed in at least one of claims 1 to 3, wherein monovalent metal cations present are those from the group Li⁺, Na⁺ and K⁺, divalent metal cations present are those from the group Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺

and Mn^{2+} , and trivalent metal cations present are those from the group Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} and B^{3+} .

5. The use as claimed in at least one of claims 1 to 4, wherein the double
 5 hydroxide salts contain Mg^{2+} and Al^{3+} .

6. The use as claimed in claim 5, wherein the molar ratio $Mg^{2+} : Al^{3+}$ is from
 3.1:1 to 1:2.

10 7. The use as claimed in at least one of claims 1 to 6, wherein the double
 hydroxide salt is a calcined hydrotalcite.

8. The use as claimed in at least one of claims 1 to 7, wherein the double
 hydroxide salt is used in combination with one or more further charge control
 15 agents from the group of triphenylmethanes; ammonium and immonium
 compounds, iminium compounds; fluorinated ammonium and fluorinated
 immonium compounds; biscationic acid amides; polymeric ammonium
 compounds; diallylammonium compounds; aryl sulfide derivatives, phenol
 derivatives; phosphonium compounds and fluorinated phosphonium compounds;
 20 calix[n]arenes, cyclically linked oligosaccharides (cyclodextrins) and their
 derivatives, in particular boron ester derivatives, interpolyelectrolyte complexes
 (IPECs); polyester salts; metal complex compounds, especially salicylate-metal
 complexes and salicylate-nonmetal complexes, salts of ionic structured silicates,
 hydroxycarboxylic acid-metal complexes and hydroxycarboxylic acid-nonmetal
 25 complexes, benzimidazolones; azines, thiazines or oxazines, which are listed in
 the Colour Index as Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes or Acid Dyes.

9. The use as claimed in at least one of claims 1 to 8 in a concentration of
 from 0.01% to 50% by weight, based on the total weight of the toner, developer,
 30 coating material, powder coating material, electret material or materials for
 electrostatic separation.

10. An electrophotographic toner, powder or powder coating material, containing from 30% to 99.99% by weight of a binder, from 0.01% to 50% by weight of at least one layered double hydroxide salt as set forth in claims 1 to 7, and, if desired, from 0.001% to 50% by weight of a colorant, based in each case
- 5 on the total weight of the electrophotographic toner, powder or powder coating material.